

**Untersuchungen zur Erfassung und Modifikation
von Bandlücken dreidimensionaler Photonischer Kristalle
basierend auf
mit chemischen Quantenpunkten belegten Polymeren**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
Birgit Mellis, geb. Buschhausen
aus Oberhausen, Rhld.

Essen 2004

Für Rainer, Natascha und Nicolas

Referent: Prof. Dr. G. Schön
Koreferent: Prof. Dr. U. Simon
Vorsitzende: PD Dr. K. Stachelscheid

Tag der mündlichen Prüfung: 31.03.04

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt waren. Mein besonderer Dank gilt dabei

Herrn Prof. Dr. G. Schön für die freundliche Aufnahme an seinem Institut, die interessante und vielseitige Themenstellung und viele fruchtbare Diskussionen,

Herrn Prof. Dr. U. Simon (RWTH Aachen) für viele hilfreiche Anregungen, die Möglichkeit, an seinem Institut Messungen durchzuführen sowie seine Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens,

Herrn Prof. Dr. G. Schmid für seine Hilfsbereitschaft, insbesondere für die Bereitstellung der Au₅₅-Cluster und der Möglichkeit, an seinem Institut Messungen durchführen zu lassen,

den Mitgliedern der jeweiligen Arbeitsgruppen, insbesondere aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. G. Schmid Herrn Dr. W. Meyer-Zaika für die Anfertigung zahlreicher TEM-Aufnahmen, Frau U. Giebel für die Clusterproben und Herrn T. Reuter für die Anfertigung lichtmikroskopischer Aufnahmen sowie aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. U. Simon Herrn M. Noyong für die Anfertigung der AFM-Aufnahmen.

Mein besonderer Dank gilt den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Schön, die durch ihre gute Zusammenarbeit, ständige Hilfsbereitschaft und zahlreiche Anregungen und Diskussionen zu dieser Arbeit beigetragen haben und durch die ich eine unvergessliche Zeit in der Arbeitsgruppe erleben durfte.

Den Mitgliedern der Werkstätten der Universität Essen, insbesondere Herrn K. Päuser, danke ich für die stets freundliche und zügige Bearbeitung meiner Aufträge.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch Gelder der Fördervereinigung für die Stadt Essen e.V. und durch den Forschungspool 2002 der Universität Essen.

Inhaltsverzeichnis

1 Problemstellung	1
2 Grundlagen	6
2.1 Das Konzept Photonischer Kristalle	6
2.2 Physikalische Grundlagen	10
2.3 Herstellungsverfahren	20
3 Experimentelles	24
3.1 Aufbau der Photonischen Kristalle	24
3.1.1 Darstellung monodisperser Polystyrolkugeln für Photonische Kristalle	24
3.1.2 Einlagerung von Komplexen	25
3.1.3 Au ₅₅ -Cluster	25
3.1.3.1 Physikalische Eigenschaften ligandstabilsierter Au ₅₅ -Metallcluster	25
3.1.3.2 Single-Electron-Tunneling zwischen ligandstabilisierten Au ₅₅ -Metallclustern	26
3.1.4 Photonische Kristalle aus mit Au ₅₅ -Clustern belegten Polystyrolkugeln	28
3.1.4.1 Optimierung von Bandlücken durch Erhöhung des Metallgehaltes	28
3.1.4.2 Einbringen einer Bandlücke für Elektronen	29
3.1.4.3 Belegung der Polystyrolkugeln mit Au ₅₅ -Clustern	30
3.2 Transmissionselektronen-Mikroskopie	32
3.2.1 TEM-Aufnahmen	32
3.2.2 Reinigungsverfahren an mit Clustern belegten Polystyrolkugellösungen	37
3.3 Lichtmikroskopie und AFM-Mikroskopie	39
3.3.1 Lichtmikroskopische Aufnahmen	39
3.3.2 AFM-Mikroskopie	44
3.4 Probenpräparation	46
3.4.1 Horizontale Sedimentation	47
3.4.2 Vertikale Präparation	48
3.4.3 Kapillare Präparation	50
3.4.4 Membranpräparation	51
3.4.5 Einfluss der Präparationstemperatur	53

3.5 Spektroskopische Messungen	55
3.5.1 UV-Vis Spektroskopie	55
3.5.1.1 Spektrometeraufbau und Messanordnung	55
3.5.1.2 Art und Auswertung der vermessenen Spektren	59
3.5.2 Messungen an Photonischen Kristallen aus reinem Polystyrol	63
3.5.3 Messungen an Photonischen Kristallen aus mit Clustern belegten Polystyrolkugeln	73
3.5.4 Messungen an Photonischen Kristallen mit eingebauten Komplexen	78
3.5.5 Messungen in äußeren elektrischen Störfeldern.....	80
3.5.6 Winkelabhängigkeit der Bandlücken	81
3.5.7 Abhängigkeit der Bandlückenqualität von Präparationsmethode und Präparationstemperatur	85
3.5.8 Messungen zur Kontrolle der Reinigungsverfahren	90
3.5.9 Haltbarkeitsmessungen	95
 4 Zusammenfassung und Ausblick	 100
 5 Anhang	 103
Tabelle 1 Auswertung der TEM Aufnahmen.....	104
Tabelle 2 UV-Vis-Messungen.....	108
Tabelle 3 Haltbarkeitsmessungen.....	121
Verzeichnis der Abkürzungen.....	122
Literaturliste	123

1. Problemstellung

Ziel dieser Arbeit waren Untersuchungen zur Charakterisierung und Modifikation von Bandlücken in dreidimensionalen Photonischen Kristallen (PC's)¹, bestehend aus dichtest gepackten, mit chemischen Quantenpunkten belegten Polystyrolkugeln.

Charakteristisches Merkmal Photonischer Kristalle ist, dass sie unter geeigneten Voraussetzungen eine verbotene Zone, d.h. eine vollständige Bandlücke besitzen. Diese kann im Mikrowellen-, im Infrarot-, im optischen (VIS-), oder im UV- Bereich liegen [1-5]. Lichtkomponenten mit Energien innerhalb der Bandlücke werden vollständig reflektiert bzw. können sich im Kristall nicht ausbreiten. Ein solches Verhalten entspricht dem von Elektronen in kristallinen Festkörpern, welche eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband besitzen, worauf (letztlich) die gesamte Halbleiterelektronik basiert.

An den Grundlagen zum Forschungsgebiet "Photonische Kristalle" wird erst seit ca. 15 Jahren gearbeitet [6,7]. Nach den bahnbrechenden Ideen von Yablonovitch und John gelang es schließlich 1991, den ersten Photonischen Kristall künstlich herzustellen, den sogenannten "Yablonovit" [8]. In der Natur treten Photonische Kristalle äußerst selten auf. Opale oder die bunten Kristallite auf Schmetterlingsflügeln sind einige der wenigen Beispiele natürlich vorkommender Photonischer Kristalle, wobei ihre schillernden Farben auf dieses Phänomen hinweisen. Abbildung 1 zeigt einen Opal als Beispiel für einen natürlich vorkommenden Photonischen Kristall.



Abb. 1: Der Opal - Beispiel eines natürlich vorkommenden Photonischen Kristalls

¹ Da der Begriff „Photonischer Kristall“ bzw. „Photonic Crystal“ allgemein als Fachbegriff verwendet wird, wird er im Folgenden stets groß geschrieben oder als „PC“ abgekürzt. Auch der Begriff „Photonische Bandlücke“ wird als Fachausdruck groß geschrieben.

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen besitzen Photonen große Vorteile gegenüber Elektronen, da sie sich in geeigneten Medien schneller und ungestörter ausbreiten und daher wesentlich mehr Information pro Zeiteinheit übertragen können. Schon allein aus diesem Grund besteht ein großes industrielles Interesse an Photonischen Kristallen. So werden eine ganze Reihe technischer Anwendungsmöglichkeiten für diese neuen Materialien diskutiert:

- Photonische Kristalle könnten als integrierte photonische Schaltkreise nach und nach die Mikrochips in heutigen Computern ersetzen [9]. Optische Signale würden gegenüber elektrischen Signalen den Vorteil einer um das hundert- bis tausendfach größeren Schnelligkeit bieten.
- Der Wirkungsgrad von Leuchtdioden könnte unter Einsatz Photonischer Kristalle dramatisch erhöht werden (von weit unter 20% bis über 90%) und die unerwünschte Erwärmung von hochintegrierten Quantenlasern würde beherrschbar [10].
- Neuartige optische Fasern, beruhend auf zweidimensionalen Photonischen Kristallen, steigern bereits zum jetzigen Zeitpunkt den Informationsdurchsatz gegenüber herkömmlichen Glasfasern um das Hundertfache [9].
- Weitere Anwendungsmöglichkeiten bestehen in der Verwendung Photonischer Kristalle als Frequenz-, Richtungs- oder Polarisationsfilter, als dielektrische Spiegel oder als Wellenleiter, die das Licht quasi verlustfrei "um die Ecke" biegen können [11].
- Im Mikrowellenbereich konnte die Abstrahlcharakteristik von Miniaturantennen wesentlich verbessert werden, wenn sie auf mechanisch hergestellte Photonische Kristalle aufgebracht wurden, die eine unerwünschte Frequenzausbreitung unterdrückten [11].

Für die Zukunft wird daher trotz aller noch zu bewältigenden Schwierigkeiten und dem Fehlen von nutzbaren Photonischen Kristallen in dem für die Quantenmikroelektronik interessanten Bereich erwartet, dass letztlich eine Quantenmikroelektronik unter Integration von photonischen Bauelementen in die Fußstapfen der Halbleitermikroelektronik treten wird, welche man zutreffend mit dem Begriff "Quantenmikrophotonik" bezeichnen könnte.

Inzwischen existieren verschiedene Ansätze, vor allem mittels physikalischer Methoden, aber auch auf chemischem Wege künstliche ein- bis dreidimensionale Photonische Kristalle zu entwickeln [10-14]. Einige wesentliche Herstellungskriterien, wie ein genügend großes Brechungsindexverhältnis der verwendeten Materialien,

geringe Lichtabsorption, geeignete Dimensionierung von Gitterabständen und Stabilität seien hier genannt. Besonders problematisch gestaltet sich dabei die Entwicklung dreidimensionaler Photonischer Kristalle im für technische Anwendungen interessanten UV-Vis-Wellenlängenbereich.

Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit sind Forschungsergebnisse von Arbeitsgruppen, die sich mit der Herstellung und Optimierung Photonischer Kristalle aus künstlichen Opalen, insbesondere mit einem Grundgerüst aus selbstorganisierten Polystyrolkugeln, beschäftigen [15-17].

Da zur Lage und Größe Photonischer Bandlücken (PBG's) aus der vorgenannten Literatur Messergebnisse nur für wenige PS-Kugelgrößen vorlagen, sollten zunächst auf chemischem Wege Größenreihen von Polystyrolkugeln (im Folgenden PS-Kugeln genannt) mit einem Durchmesser zwischen 200 nm und 1000 nm dargestellt werden. In das Innere eines Teils dieser PS-Kugelchargen sollten bei der Synthese zusätzlich Eisenkomplexe eingelagert werden.

Mittels unterschiedlicher, auf verschiedenen Methoden der Selbstorganisation beruhender Präparationsverfahren sollte aus den PS-Kugeln anschließend ein möglichst dichtest gepacktes dreidimensionales Grundgerüst mit hohem Ordnungsgrad gebildet werden. Danach sollte mit spektroskopischen Messungen untersucht werden, inwieweit es sich bei den so konzipierten Kristallen tatsächlich um Photonische Kristalle handelt und ob es gelungen ist, Lage und Verlauf der Bandlücken durch die Kugelgröße, die Packung und die chemische Zusammensetzung gezielt im UV-Vis Bereich anzusiedeln.

Trotz der Vorteile von Photonen für eine künftige Quantenmikrophotonik wird man nicht auf Bauelemente der klassischen Mikroelektronik mit Elektronen verzichten können und wollen, sei es aus Gründen der Kompatibilität oder weil der Quantenmikroelektronik mit einzelnen Elektronen, der Single Electronics (SE) mit der Nutzung des Single Electron Tunneling Effekts (SET), ebenfalls große Chancen für eine ultimative Miniaturisierung und Leistungssteigerung der Mikroelektronik eingeräumt werden. Zu dieser Einschätzung trug wesentlich die Entdeckung von Schmid, Schön und Simon bei, dass zwischen dichtest gepackten ligand-stabilisierten Au_{55} -Clustern optimale Tunnelbarrieren (vergleichbar mit einer Bandlücke) als Voraussetzung für das SET existieren [18-22]. Da inzwischen auch das superluminale Tunneln von Elektronen in solchen Anordnungen von Gasparian

und Schön theoretisch vorhergesagt wurde [23-26], lassen sich die daraus resultierenden Perspektiven zu Zeit nur erahnen.

Aus der Suche nach einer Synthesemöglichkeit von Substanzen, welche die Vorteile von Quantenmikrophotonik und Single Electronics kombinieren, resultiert eine zunächst widersprüchlich erscheinende Forderung an künftige photonische Materialien: Sie müssen einerseits lichtdurchlässig und andererseits "leitend für einzelne Elektronen", jedoch nicht "halbleitend" im klassischen Sinn sein. Ein Festkörper, der gleichzeitig photonische und elektronische Bandlücken besäße, würde nach einer Anregung von Simon ideale Voraussetzungen dafür bieten, dass Photonen und Elektronen miteinander "kommunizieren" könnten [27]. Dabei würde die innere Steuerung der Anzahl zur Verfügung stehender beweglicher Elektronen über rein strukturelle Parameter (Clustergröße sowie Art und Dicke der Ligandhülle) erfolgen.

Daher bot sich als weitergehendes Ziel dieser Arbeit an, Photonische Kristalle, bestehend aus dichtest gepackten funktionalisierten PS-Kugeln, welche erfolgreich mit Monolagen oder einigen wenigen Lagen von Au₅₅-Clustern belegt worden sind, zu entwickeln². Auf diesem Wege sollte ein stabiles heterogenes System konzipiert werden, welches nicht nur eine Photonische Bandlücke im UV-Vis-Bereich aufweist, sondern auch - verursacht durch die dichtest gepackten Quantenpunkte - eine davon unabhängige Anregungsmöglichkeit für Elektronen. Ein solches System würde große Chancen zur Entwicklung eines elektrooptischen Bauelementes bieten, da hier erstmalig die elektronischen und photonischen Eigenschaften in ein- und demselben System unabhängig voneinander steuerbar wären.

Zu diesem Zweck war es notwendig, die Oberfläche der PS-Kugeln spezifisch für die Anlagerung von Au₅₅-Nanoclustern (an Luft stabile chemische Quantenpunkte, bestehend aus einem Kern mit 55 Goldatomen und einer Ligandhülle aus Triphenylphosphin) zu funktionalisieren [28-30].

² Grundsätzlich kann durch Anlagerung von metallischen Clustern an einen dielektrischen Kern (hier die PS-Kugeln) der Brechungsindexkontrast im PC gesteigert und damit die Bandlückenausprägung optimiert werden. Theoretische Überlegungen ergeben jedoch, dass hierzu eine sehr viel stärkere Beschichtung der einzelnen Kugeln (ca. 10% der Gesamtschichtdicke) und die Verwendung größerer Cluster, d.h. solche mit einem stark metallischen Charakter nötig wären [31]. Daher wurde die Absicht, die Lage und die Qualität von Bandlücken in PS-Systemen durch die Anlagerung von Au₅₅-Metallclustern zu optimieren, verworfen (siehe Kapitel 3.1.4).

Dabei sollte sich durch die Funktionalisierung der Oberfläche und die Anlagerung der Nanocluster die Qualität der zuvor optimierten Photonischen Bandlücken möglichst nicht verschlechtern.

Die optischen Eigenschaften der fertigen photonischen Kristallsysteme sollten fortlaufend, z.T. in Abhängigkeit vom Einfallswinkel mittels UV-Vis-Spektroskopie bei Raumtemperatur untersucht und ihre Qualität bewertet werden. Angesichts der hoch gesteckten Ziele und der Fülle dieser Aufgabenstellung in einem noch sehr jungem Forschungsfeld wurde auf den Einbezug tunnelspektroskopischer Untersuchungen zum Nachweis der SET-Eigenschaften von vornherein verzichtet. Jedoch sollte die Belegungsdichte der PS-Kugeln und der daraus erfolgende Kontakt der Cluster im Tunnelabstand mittels anderer Methoden, wie Transmissionselektronen-Mikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Lichtmikroskopie nachgewiesen sowie ein Ausblick auf weitere notwendige Entwicklungs- und Untersuchungsschritte gegeben werden.

Weiterhin sollten Haltbarkeitsmessungen (Stabilitätsuntersuchungen) wegen ihrer Relevanz im Falle einer technischen Anwendung durchgeführt werden und ergänzend hierzu – im Hinblick auf das künftige Einsatzgebiet in der Elektronik – der Einfluss elektrischer Störfelder auf die Bandlücken untersucht werden. Es wurde außerdem besonderer Wert auf gezielte Reinigungsverfahren bei den einzelnen Herstellungsschritten der Grundbausteine für die Photonischen Kristalle gelegt, um deren Qualität reproduzierbar zu sichern.

2 Grundlagen

2.1 Das Konzept Photonischer Kristalle

Das Forschungsgebiet "Photonische Kristalle" ist noch relativ jung. Erst 1987 wurde nahezu zeitgleich, aber auf unterschiedlichen Ansätzen beruhend und unabhängig voneinander von zwei Forschergruppen, nämlich der um Sajeev John [7] und der um Eli Yablonovitch [6] das theoretische Konzept eines Photonischen Kristalls mit einer Photonischen Bandlücke, vergleichbar der elektronischen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband in Halbleitern und Isolatoren, entwickelt.

John [7] beschäftigte sich mit der Ausbreitung von Licht in ungeordneten Medien. Er versuchte eine Möglichkeit zu finden, die sog. "starke Anderson-Lokalisierung" als optisches Analogon zur Anderson Lokalisierung¹ von Elektronen nachzuweisen [32]. Er postulierte einen neuen Mechanismus für eine mögliche Beobachtung der starken Anderson Lokalisierung von Photonen in ungeordneten dielektrischen Übergittern².

Grob vereinfacht kann man sich lokalisierte Photonenzustände so vorstellen, als seien diese Lichtquanten in einem Käfig eingeschlossen, an dessen Wänden sie zurückgeworfen werden. Betrachtet man die Lichtausbreitung im Wellenbild, bedeutet der Zustand der Lokalisierung, dass Licht, welches eine Wellenlänge besitzt, die energie- bzw. frequenzmäßig genau in den Bereich eines solchen Käfigs passt, außerhalb des Käfigs nicht existieren kann. Die betreffende Lichtwelle klingt beim Ausbreitungsversuch durch den Kristall sofort ab und kann den Kristall demzufolge nicht durchdringen. Solche Lichtwellen können demnach weder mit Hilfe

¹ Die Anderson Lokalisierung ist ein rein auf Interferenz beruhender Effekt, den P.W. Anderson bereits 1958 theoretisch beschrieben hat. Sie beruht auf der konstruktiven Interferenz sich ausbreitender Wellen in Rückstreuung. Diese verursacht z.B. bei Elektronen in einem zunehmend durch Störstellen verunreinigten Metall eine Absenkung der Leitfähigkeit bis hin zu ihrem vollständigen Verschwinden. Die ursprünglich ausgedehnten Wellenfunktionen sind lokalisiert, es kommt zum quantenmechanischen Metall-Isolator-Übergang. Der experimentelle Nachweis der Anderson Lokalisierung in realen Materialien ist aber aufgrund von Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen und Elektron-Phonon-Streuung äußerst schwierig. Daher kam die Idee auf, stattdessen die Anderson Lokalisierung für elektromagnetische Wellen nachzuweisen, die sich in stark streuenden dielektrischen Strukturen, sog. dielektrischen Übergittern, bewegen. Diese Strukturen müssen einen großen Unterschied in der dielektrischen Konstante zwischen den streuenden Strukturen und dem Hintergrund aufweisen, um so die theoretische Bedingung für die Anderson Lokalisierung der Photonen zu erfüllen.

² Betrachtet man einen Kristall, der aus einer alternierenden Folge dünner Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung aufgebaut ist, spricht man von einer superperiodischen Struktur oder einem sog. Übergitter. Diese Struktur erzeugt ein superperiodisches Kristallpotential, welches das Kristallpotential des eigentlichen, aus den Atomen aufgebauten Kristalls überlagert. (Beispiel: Elektronen, die sich in einem Übergitter bewegen, erhalten zusätzlich zur Bandstruktur neue zusätzliche Brillouinzonen und schmale Energiebänder.)

eines Emitters im Kristall erzeugt werden noch von außerhalb kommend in den Kristall eindringen, in diesem Fall werden sie vom Kristall vollständig reflektiert. Die Lokalisierung von Photonen sollte aufgrund des Ansatzes von John nicht - wie im elektronischen Fall - durch das Einbringen von Störstellen in ein homogenes Material, sondern durch das Amorphisieren eines sogenannten "photonischen Übergitters", bestehend aus zwei Materialien mit stark unterschiedlichen positiven dielektrischen Konstanten entstehen. In diesem Fall prognostizierte John eine Erhöhung der Fehlordnung in der Zustandsdichte zwischen den ausgedehnten niederfrequenten Zuständen, die Rayleigh Streuung zeigen und den hochfrequenten ausgedehnten Zuständen, die sich nach den Gesetzen der geometrischen Optik verhalten. Diese Fehlordnung bewirkt das Öffnen eines sogenannten "Pseudogaps", verursacht durch die starke Anderson-Lokalisierung. In Abbildung 2 ist die Zustandsdichte der Photonen für diesen Fall aufgetragen.

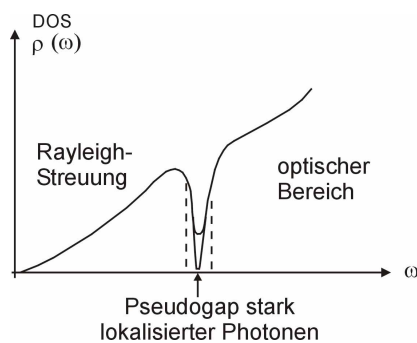


Abb. 2: Die Zustandsdichte von Photonen in einem ungeordneten Übergitter. Die Bereiche von niederfrequenter Rayleigh-Streuung und hochfrequentem optischen Bereich sind durch ein Pseudogap stark lokalisierter Photonen getrennt.

Dieses "photonische Pseudogap" entsteht mit zunehmender Fehlordnung aus zunächst isolierten verbotenen Zuständen für Photonen, die sich allmählich zu einem Kontinuum von Anderson-lokalisierten Zuständen zusammenschließen.

Die von John theoretisch vorgeschlagenen dielektrischen Übergitter sind nichts anderes als ein Photonischer Kristall, seine theoretischen Überlegungen stellten Hilfen für die experimentelle Suche nach "Photonischen Bandlücken" dar.

Yablonovitch versuchte den Wirkungsgrad von Telekommunikationslasern zu steigern [6,9]. Diese erleiden starke Energieverluste durch spontane Lichtemission, die er mit Hilfe einer sog. "Photonischen Bandlücke" verhindern wollte. Er betrachtete dabei den angeregten Zustand eines in einem sog. "Photonischen Kristall" sitzenden Atoms und postulierte, dass die spontane Emission dieses Atoms mit Übergangsfrequenzen innerhalb der Photonischen Bandlücke des Kristalls verboten sein müsste. Dies bedeutet, dass ein angeregter Zustand nicht zerfallen kann und daher metastabil wird. Diese Erklärung folgt dem bereits bei der photonischen Anderson-Lokalisierung beschriebenen Bild: Das Licht wird im Kristall selbst solange hin und her reflektiert (totale innere Reflexion), bis es durch starke Bandenabsorption reabsorbiert wird.

Bemerkenswert ist, dass diese Basisidee von Yablonovitch auf der schon 1946 von Purcell³ entdeckten Tatsache⁴ beruht, dass spontane Emission von Atomen nicht unbedingt eine feststehende, unveränderliche Eigenschaft der Kopplung zwischen Raum und Materie ist, sondern dass diese durch die Modifikation der Eigenschaften des elektromagnetischen Strahlungsfeldes kontrolliert werden kann [33]. Die Anwesenheit eines Spiegels ändert z. B. die Strahlungseigenschaften eines elektromagnetischen Dipols essentiell.

Außerdem postulierte Yablonovitch, dass man, analog zum Dotieren von Halbleitern, gezielt Defekte in Photonische Kristalle einbauen könne, die räumlich lokalisierte Zustände innerhalb der Bandlücke erzeugen würden [6]. Als geeigneteste Kristallstruktur für Photonische Kristalle wurde zunächst der fcc-Gittertyp vermutet [34].

³ Purcell untersuchte die Übergänge kernmagnetischer Momente in äußeren Magnetfeldern im Bereich von Radiofrequenzen und entdeckte die Resonanzabsorptionserscheinungen des Kernmagnetismus (Kernresonanz).

⁴ Bemerkenswert ist dabei außerdem, dass wie bei vielen bedeutenden und verblüffend einfachen Entdeckungen der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts, welche richtungsweisend für eine künftige Quantenmikroelektronik waren, bereits lange zuvor grundlegende Experimente oder theoretischen Vorhersagen existierten, welche praktisch wieder in Vergessenheit geraten waren. Hierzu zählt der Umgang mit einzelnen Elektronen, das Single-Electron-Tunneling (SET), das von K. Licharew und A. Zorin 1985 als theoretische Möglichkeit aufgezeigt wurde, um einzelne Elektronen gezielt zu transportieren [36]. Dabei war der Umgang mit einzelnen Elektronen schon seit Millikan 1909 bekannt [37]. Die besonderen quantenmechanischen Eigenschaften von Elektronen, die in kleinsten Dimensionen von einigen Nanometern eingeschlossen sind, wurden ebenfalls bereits 1938 von Klaus Fuchs theoretisch vorhergesagt [38]. Genauso basieren das superluminale Tunnelexperiment mit Mikrowellen von Nimtz 1997 [39] sowie die theoretische Vorhersage des Tunnelns von Elektronen mit Überlichtgeschwindigkeit von Gasparian und Schön 1999 [24] auf der grundlegenden Arbeit von Hartman 1962 [40]. Auch die Erfindung des Lasers wäre grundsätzlich einige Jahrzehnte früher möglich gewesen.

Der experimentelle Nachweis der Existenz Photonischer Kristalle gelang Yablonovitch dann 1991, beruhend auf Berechnungen einer Gruppe von Theoretikern der Iowa State University [35]. Eine mittels Feinmechanik durch Bohren dünner Löcher in ein Dielektrikum entstandene tetraedrische Diamantstruktur (eine fcc Struktur mit zweiatomiger Basis), welche eine bei der einatomigen fcc Struktur auftretende Polarisationsentartung aufhebt, der sog. Yablonovit, war der erste Photonische Kristall, der eine vollständige Bandlücke aufwies [8].

Diese befand sich - bedingt durch die Herstellungsmethode (mit Feinmechanik ist es nicht möglich, Löcher mit einem Durchmesser unterhalb eines Zehntel Millimeters zu bohren) allerdings nicht im optischen Bereich, sondern im Mikrowellenbereich. Eine Zeichnung des Yablonovits ist in Abbildung 3 zu sehen.

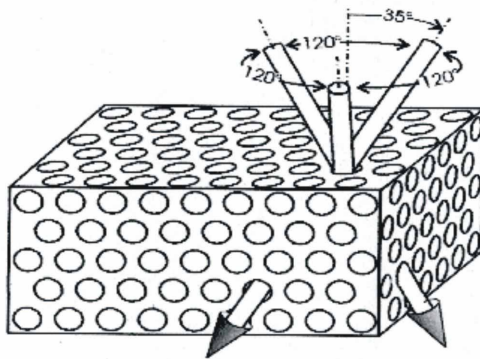


Abb. 3: Der Yablonovit, die erste Struktur, an der eine vollständige "Photonische Bandlücke" experimentell nachgewiesen werden konnte (aus [8]).

2.2 Physikalische Grundlagen

Auf den ursprünglichen theoretischen Arbeiten von John und Yablonovitch beruhend ist von vielen weiteren Forschungsgruppen die Theorie zu den grundlegenden physikalischen Eigenschaften entwickelt worden, welche eine Struktur aufweisen muss, um einen durch seine Bandlücke charakterisierten Photonischen Kristall zu bilden. Die Forschung in diesem Bereich ist bei weitem noch nicht abgeschlossen, aber wesentliche Grundlagen zur Theorie Photonischer Kristalle stehen auf einem festen Fundament.

Photonische Kristalle sind i. allg. ein- bis dreidimensionale periodische Anordnungen makroskopischer dielektrischer Materialien, d.h. sie besitzen einen periodisch variierenden Brechungsindex n in einer, zwei oder drei Raumrichtungen. Dieser Brechungsindex n hängt mit der Dielektrizitätskonstanten ε im optischen Bereich folgendermaßen zusammen:

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (1)$$

mit:

ε : Dielektrizitätskonstante

n : Brechungsindex

Einfache Beispiele für aus zwei Materialien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 periodisch aufgebaute Photonische Kristalle sind in Abbildung 4 aufgetragen.

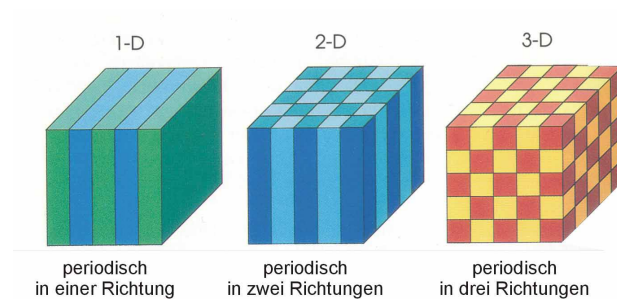


Abb. 4: Einfache Beispiele für mögliche ein- bis dreidimensionale (1-D, 2-D, 3-D) Photonische Kristalle. Die verschiedenen Farben repräsentieren Materialien mit verschiedenen dielektrischen Konstanten ε_1 und ε_2 (aus [1]).

Ein Photonischer Kristall bildet (analog zum Atompotential für Elektronen) ein periodisches Potential für Photonen aus. Dies ist in Abbildung 5 dargestellt.

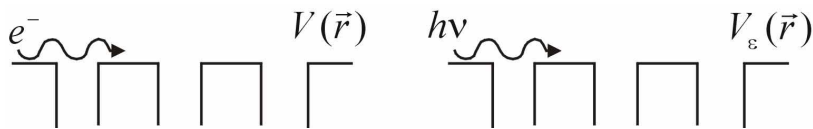


Abb. 5: Die Ausbreitung von Licht - bzw. Elektronenwellen in periodischen Potentialen. Dabei gilt: $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ für alle Gittervektoren \vec{R} im Falle eines periodischen Potentials für Elektronenwellen (Kristall) und $V_{\epsilon}(\vec{r}) = V_{\epsilon}(\vec{r} + \vec{R})$ für alle Gittervektoren \vec{R} im Falle eines periodischen Potentials für Lichtwellen.

Die theoretischen Formalismen, die zur Berechnung der Wellenausbreitung von Photonen in diesem periodischen dielektrischen Medium und damit der Berechnung etwaiger Bandlücken dienen, ähneln - mit einigen wesentlichen Unterschieden - stark den bekannten quantenmechanischen Formalismen für die Wellengleichung eines Elektrons in einem periodischen Potential. Nach diesem grundlegenden Modell aus der Festkörperphysik bewegen sich freie Elektronen in einem Kristall in einem zeitunabhängigen Skalarfeld $V(\vec{r})$, d.h. sie besitzen eine skalare Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ (einer ebenen Welle), die alle Informationen über sie enthält

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (2)$$

mit:

- \vec{k} : Wellenvektor, $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$
- λ : Wellenlänge
- ω : Kreisfrequenz
- $\vec{r} = (x, y, z)$: Ort
- t : Zeit

Als Grundgleichung gilt zusätzlich die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}, t) = \hbar i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \quad (3)$$

mit:

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) : \text{Hamiltonoperator, Summe aus kin. und pot. Energie}$$

$$\hat{W}_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta : \text{kinetische Energie}$$

$$m : \text{Teilchenmasse}$$

$$V(\vec{r}) : \text{zeitunabhängiges Potential}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1 \cdot 10^{-34} \text{ Js} : \text{Plancksches Wirkungsquantum}$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} : \text{Laplaceoperator}$$

In einem zeitunabhängigen Potential $V(\vec{r})$ ist die Schrödingergleichung bzgl. der Orts- und Zeitvariablen jedoch separabel. Die Wellenfunktion lässt sich somit schreiben als

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_E c_E \Psi_E(\vec{r}) e^{iEt/\hbar} \quad (4)$$

$$(\text{oder } \Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) e^{i\omega t}) \quad (5)$$

Diese Wellenfunktion beschreibt einen stationären Zustand, wobei $\Psi_E(\vec{r})$ Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung sind:

$$\left[\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi_E(\vec{r}) = E \psi_E(\vec{r}) \quad (6)$$

mit:

$$E = \hbar\omega : \text{Energieeigenwerte, erlaubte Energien des Systems, d.h. Energien eines stationären Zustandes}$$

$$\psi_E(\vec{r}) : \text{zugehörige Energieeigenzustände}$$

$$\vec{p} : \text{Impulsoperator } \vec{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) : \text{Gradient}$$

$$\frac{\vec{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta : \text{kinetische Energie}$$

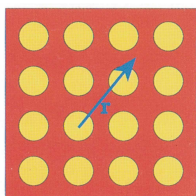
Photonen in einem periodischen Dielektrikum, d.h. in einem Photonischen Kristall, bewegen sich in einem Vektorfeld $\vec{H}(\vec{r},t) = \vec{H}(\vec{r})e^{i\omega t}$. Es gelten die Maxwellgleichungen und als stationäre Grundgleichung:

$$\nabla \times \frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \nabla \times \vec{H}_\omega(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H}_\omega(\vec{r}) \quad (7)$$

mit:

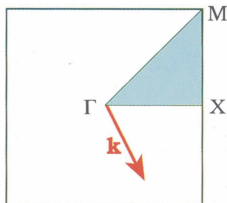
$\vec{H}(\vec{r})$: elektromagnetischer Eigenzustand
 $\varepsilon(\vec{r})$: ortsabhängige Dielektrizitätskonstante

Analog zu Berechnungen für Elektronen können nach Aufstellen der Wellengleichungen für die Photonen durch Übergang in das reziproke Gitter mittels Fouriertransformation die Bandstrukturen für Photonische Kristalle berechnet werden. Der Vorteil von Berechnungen im reziproken Gitter besteht darin, dass bereits durch die erste Brillouinzone alle erlaubten Wellenvektoren \vec{k} gegeben sind, die vom Kristall reflektiert werden können [41]. In Abbildung 6 sind das reale und reziproke Gitter eines zweidimensionalen Photonischen Kristalls dargestellt.



Reales Gitter

Abb. 6a: Reales zweidimensionales, quadratisches Gitter mit beliebigem Ortsvektor \vec{r}



Reziprokes Gitter

Abb. 6b: Erste Brillouinzone des zugehörigen reziproken Gitters mit Ursprung Γ und beliebigem Wellenvektor \vec{k} . Der schraffierte Bereich, gegeben durch die charakteristischen Punkte Γ , M und X ist die irreduzible Brillouinzone dieses Gittertyps. Für diesen kleinsten Bereich der Brillouinzone sind die $\omega_n(\vec{k})$ nicht durch Symmetrien verknüpft.

Im Falle eines realen dreidimensionalen Kristalls hat die erste Brillouinzone ein komplizierteres Aussehen und enthält entsprechend mehr charakteristische Punkte. Dies ist in Abbildung 7 für den Fall eines kubisch flächenzentrierten Kristalls dargestellt.

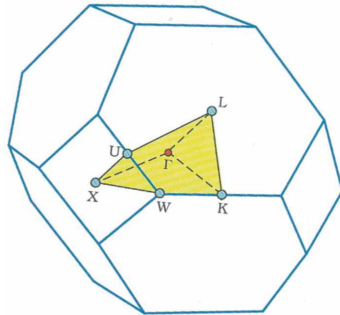


Abb. 7: Erste Brillouinzone eines dreidimensionalen Gitters, gezeigt am Beispiel eines kubisch flächenzentrierten Kristalls. Die charakteristischen Eckpunkte im dreidimensionalen Gitter lauten Γ , X, U, L, W, K.

Trägt man die berechneten Wellenvektoren \vec{k} der ersten Brillouinzone gegen die Funktionen $\omega_n(\vec{k})$, welche die Frequenzen der erlaubten Zustände angeben, in einem Diagramm auf, erhält man die photonischen Bandstrukturen mit etwaigen vorhandenen Bandlücken. In diesen Bandstrukturdiagrammen wird der Wellenvektor \vec{k} auf der \vec{x} -Achse aufgetragen und über die Punkte der ersten Brillouinzone von X nach K variiert, die y-Achse zeigt das zugehörige Frequenzspektrum. Die Bänder werden dabei in aufsteigender Richtung nach ihren Schnittpunkten mit der y-Achse durchnummeriert.

Ein Bandstrukturdiagramm für einen dreidimensionalen Kristall sieht für den Fall des in Kapitel 2.1 beschriebenen Yablonovits wie in Abbildung 8 aus:

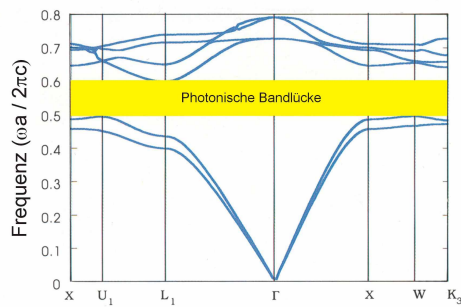


Abb. 8: Die photonische Bandstruktur für die sechs niedrigsten Bänder des Yablonovits. Man erkennt deutlich eine vollständige Bandlücke zwischen den ersten beiden und den nächsthöheren vier Bändern (aus [1]).

Im Diagramm ist deutlich die vollständige Photonische Bandlücke des Yablonovits oberhalb des zweiten Bandes zu erkennen.

Die theoretische Ausdehnung einer vollständigen Photonischen Bandlücke kann durch die Frequenzbreite $\Delta\omega$ der Bandlücke, geteilt durch die Frequenz in der Mitte der Bandlücke, die sogenannte "Mittenfrequenz" ω_0 als "gap-midgap ratio" oder theoretische Bandbreite

$$g_w = \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \quad (8)$$

charakterisiert werden [1]. Diese Größe ist unabhängig von der Ausdehnung des Kristalls. Sie beträgt im Falle des Yablonovits $g_w = \Delta\omega / \omega_0 = 0,19$ oder 19%¹. Prinzipiell kann ein Photonischer Kristall durch unterschiedliche Überlagerung seiner Bänder mehrere Bandlücken aufweisen. Man unterscheidet dabei vollständige Bandlücken, die über den gesamten Wellenvektorbereich der x-Achse reichen, und unvollständige oder sogenannte "Pseudobandlücken", die sich nur in einem Teilbereich der x-Achse öffnen und dann durch Überschneidung einzelner Bänder wieder schließen. Die Ordnung der Bänder wird dabei durch ihre Lage auf der y-Achse, d.h. durch ihre Frequenz, festgelegt. Das tiefstgelegene Band mit der

¹ Im Falle einer vollständigen Photonischen Bandlücke über den gesamten Frequenzbereich $\omega a / 2\pi c$ beträgt der Wert für $g_w = 100\%$, demzufolge besitzt der Yablonovit bereits eine sehr große Bandlücke.

niedrigsten Frequenz wird als Band 1. Ordnung bezeichnet, die weiteren Bänder folgen in aufsteigender Reihenfolge.

Eine genaue Herleitung der grundlegenden Theorie Photonischer Kristalle findet sich z.B. im Buch "Photonic Crystals" von Joannopoulos, Meade und Winn [1].

Aufgrund der vielen in den vorhergehenden Berechnungen aufgezeigten physikalischen Ähnlichkeiten zwischen Elektronen und Photonen ist es nicht verwunderlich, dass Photonen unter geeigneten Bedingungen analog zu Elektronen im Halbleiter solche, beispielhaft in Abbildung 8 gezeigten Bandlücken aufweisen, d.h. Energiebereiche, in denen sich Photonen nicht aufhalten dürfen. Photonen mit Energien innerhalb dieser Bandlücken werden, wie schon in Kapitel 2.1 besprochen, demzufolge vom Photonischen Kristall vollständig reflektiert bzw. können im Photonischen Kristall nicht erzeugt werden.

Das photonische Band oberhalb einer solchen Bandlücke, genannt "airband", entspricht dem Leitungsband von Elektronen, das Band unterhalb der Bandlücke, genannt "dielectric band", dem Valenzband.

Das Auftreten von Bandlücken in Photonischen Kristallen ist aber nicht generell bei jeder möglichen Anordnung zweier Dielektrika gegeben, sondern an mehrere Bedingungen gekoppelt. Zunächst muss eine ausreichende Differenz der Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 bzw. der Brechungsindizes n_1 und n_2 beider Materialien gegeben sein, dazu wird jeweils das Verhältnis von

$$\epsilon_{ges} = \epsilon_1 / \epsilon_2 \quad (9)$$

bzw.
$$n_{ges} = n_1 / n_2 \quad (10)$$

berechnet.

Im eindimensionalen Fall (abwechselnde Schichten zweier Dielektrika, sog. "slabs", vgl. Abbildung 4) reicht es aus, wenn $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$ ist, also mehr als ein Material vorliegt.

Im dreidimensionalen Fall dagegen muss der Kontrast der dielektrischen Konstanten sehr hoch sein, um eine vollständige Photonische Bandlücke zu erzielen. Für den Fall eines kubisch flächenzentrierten Gitters (fcc-Gitter) mit einatomiger Basis muss dazu die Bedingung $\epsilon_{ges} \geq 8,4$ bzw. $n_{ges} \geq 2,9$ erfüllt sein [11,42], für den Fall einer tetraedrischen Diamantstruktur (fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis) muss gelten:

$\varepsilon_{ges} \geq 3,5$ bzw. $n_{ges} \geq 1,87$ [9] (mit $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ bzw. $n_1 > n_2$). Außerdem dürfen die beteiligten Materialien selbstverständlich nur eine geringe Lichtabsorption aufweisen. Zusätzlich muss die Gitterperiodizität a der beteiligten Schichten in der Größenordnung der Strahlungswellenlänge liegen, für die eine Photonische Bandlücke erzeugt werden soll (Mikrowellen-, IR- oder im Idealfall sichtbarer bis UV-Bereich).

Als Beispiel für die theoretische Berechnung von Bandlücken sind in Abbildung 9 drei Diagramme eindimensionaler Multilayer-Filme mit der gleichen Schichtdicke $0.5 a$ der einzelnen Schichten abgebildet.

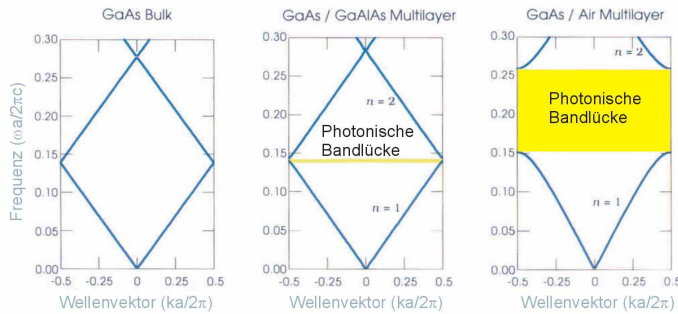


Abb. 9: Photonische Bandstrukturen eindimensionaler Multilayer Filme. Die Schichtdicke der einzelnen Schichten ist identisch und beträgt $0.5 a$ (a : Gitterkonstante). Aufgetragen ist der normierte Wellenvektor gegen die Frequenz der einfallenden Welle (aus [1]).

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Photonische Bandlücke um so größer wird, je größer die Differenz von ε_1 zu ε_2 ist. Die gleiche Feststellung gilt qualitativ auch für den zwei- und dreidimensionalen Fall, die Berechnungen sind hier allerdings sehr viel komplizierter und nur mittels aufwendiger Computersimulationen² zu lösen.

Man kann nun ähnlich dem Dotieren mit Fremdatomen bei Halbleitern Defekte in einen Photonischen Kristall einbringen. Dies geschieht z.B. im Falle eines eindimensionalen Photonischen Kristalls durch Veränderung der Schichtdicke einer Schicht. Solche Defekte verändern die dielektrische Konstante in bestimmten Regionen und brechen so die Translationssymmetrie von $\varepsilon(\vec{r})$. Die elektrische

² Für die exakte Berechnung Photonischer Bandlücken verschiedener zwei- und dreidimensionaler Kristalle mit und ohne Defekte siehe auch [43, 44].

Feldstärke in diesem Bereich ist demzufolge gegenüber der Umgebung verändert. Dies ist in Abbildung 10 dargestellt.

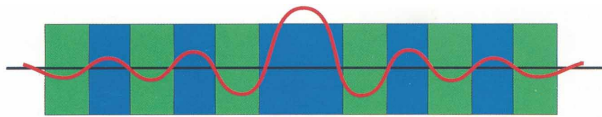


Abb. 10: Defekte in einem eindimensionalen Multilayer-Film. Eine Schicht dieses Films wurde verbreitert. Man erkennt deutlich eine Verformung der durch die periodische Kurve angedeutete elektrische Feldstärke in diesem Bereich (aus [1]).

Das Resultat ist ein erlaubter Zustand in einer Photonischen Bandlücke, d.h. um einen solchen Defekt herum kann eine lokalisierte Lichtmode existieren. Trägt man die Frequenz der einfallenden Lichtwellen gegen die Zustandsdichte (DOS) auf, welche die Zahl der erlaubten Zustände pro Frequenz angibt, ergibt sich für die Darstellung einer Photonischen Bandlücke mit und ohne Defekte folgendes Bild (Abbildung 11):

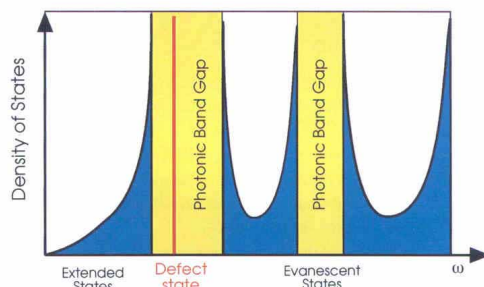


Abb. 11: Zustandsdichte im Photonischen Kristall, der Frequenzraum unterteilt sich in ausgedehnte Zustände ("extended states") und abklingende Zustände ("evanescent states"). Die Zustandsdichte (DOS) entspricht dem Wert Null in den Bandlückenbereichen (Photonic Band Gaps), beim Vorhandensein eines Defektes können jedoch erlaubte Zustände ("defect states") in der Bandlücke (senkrechte Linie in einem der Photonic Band Gaps) existieren (aus [1]).

Normalerweise klingen alle Lichtmoden mit Frequenzen innerhalb der Bandlücke beim Eindringen in den Photonischen Kristall exponentiell ab; d.h. sie können sich im

Kristall nicht ausbreiten. Der Defekt erlaubt nun einer oder mehrerer Lichtmoden, die in der Bandlücke liegen, in den Kristall einzudringen. Die Multilayer-Filme auf beiden Seiten des Defekts verhalten sich jedoch wie Spiegel zu einer solchen Defektmode, d.h. sie wird zwischen diesen Spiegeln wie in einem Käfig hin und her reflektiert und bleibt im Kristall gefangen. Da außerdem die Entfernung zwischen diesen Spiegeln im Bereich der Lichtwellenlänge liegt, sind die Defektmodes quantisiert.

Die Situation ähnelt stark dem quantenmechanischen Problem eines Teilchens in einer Box oder dem elektromagnetischen Problem von Mikrowellen in einem metallischen Hohlraum.

Befindet sich ein Photon in einem räumlich lokalisierten Defekt-Zustand mit einer Lage innerhalb der Energielücke, liegt seine Verweilzeit in einem solchen "Käfig" mehrere Größenordnungen über der normalen Transitzeit durch den Kristall für Photonen mit Frequenzen außerhalb der Bandlücken. Nach Ablauf der Verweilzeit "tunnelt" das Photon aus dem Käfig wieder heraus.

In mehrdimensionalen Photonischen Kristallen ist es möglich, mehrere Defekte aneinander zu koppeln, entlang derer sich die Defektmodes ohne Verluste durch den Photonischen Kristall bewegen können. Eine solche verlustfreie Transportmöglichkeit ist für industrielle Anwendungen natürlich äußerst reizvoll.

Es ist jedoch zu bedenken, dass alle in diesem Kapitel aufgezeigten theoretischen Berechnungen für den Fall eines idealen, unendlich ausgedehnten, defektfreien bzw. mit lediglich erwünschten Defekten an spezifischen Stellen versehenen Photonischen Kristalls gelten; reale Photonische Kristalle können dieses Ideal nur bedingt verwirklichen.

2.3 Herstellungsverfahren

Die heute bei der Herstellung realer ein- bis dreidimensionaler Photonischer Kristalle verwendeten Methoden kann man in zwei grundlegende Kategorien aufteilen, die physikalischen "top-down" Verfahren und die chemischen "bottom-up" Verfahren, deren Vor- und Nachteile im Folgenden kurz angesprochen werden sollen.

Die Herstellung eindimensionaler Photonischer Kristalle stellt für kein Verfahren große Probleme dar, ist aber bezüglich möglicher Anwendungen vergleichsweise begrenzt. Licht muss stets längs der Gitterperiodizität eines eindimensionalen Photonischen Kristalls eingestrahlt werden, um die gesamte Auswirkung des periodischen Potentials zu erfahren. Baut man einen Defekt (vgl. Kapitel 2.2) in einen eindimensionalen Kristall ein, so wird zwar die Lichtausbreitung des eingestrahnten Lichts einer Defektmode in x-Richtung der abwechselnden Schichtfolge im Kristall verhindert, das Licht kann sich aber ungehindert in y- oder z-Richtung weiter ausbreiten. Eine vollständige Lokalisierung der entsprechenden Lichtmode ist nicht möglich.

Zweidimensionale Strukturen, mit denen sich ca. 95% der mit Photonischen Kristallen befassten Wissenschaftler beschäftigen, werden vor allem mit verschiedensten, aus der Halbleitertechnologie bekannten Herstellungs- und Strukturierungsverfahren (sog. physikalischen "top-down" Methoden), wie z.B. Lithographieverfahren, Ätzen, holographischen Verfahren oder als sog. Lincoln-log-Strukturen erzeugt [45-54]. Mit den gleichen Verfahren wird seit längerer Zeit auch versucht, dreidimensionale Photonische Kristalle herzustellen [55,56]. Theoretische Vorschläge für ihre Verwirklichung liegen bereits vor [44,57-60]. Diese Vorgehensweisen sind jedoch technisch sehr aufwendig und führten bisher noch nicht zu den erwünschten Resultaten. Größere Ausdehnungen der Proben - über mehrere Perioden pro Raumrichtung hinausgehend - und die dritte Dimension sind ein großes Problem [47,61]. Zudem liegen die bislang erzielten Bandlücken meist im IR- und nicht im erwünschten UV-Vis-Bereich [62]. Kürzlich ist es einer Forschergruppe mit einem speziellen Laserholographieverfahren erstmals gelungen, einen dreidimensionalen Photonischen Kristall in Form einer Fotolackschablone herzustellen [63]. Jedoch ist auch dieses Verfahren sehr zeit- und arbeitsaufwendig, sodass eine industrielle Fertigung dreidimensionaler Photonischer Kristalle mit physikalischen Mikrostrukturierungsverfahren in absehbarer Zeit noch nicht in Aussicht steht.

Für optische Anwendungen wäre jedoch ein dreidimensionaler Photonischer Kristall aufgrund seiner Lichtlokalisierungseigenschaft in allen drei Raumrichtungen und einer möglichen Bandlücke im sichtbaren Wellenlängenbereich äußerst interessant. Aufgrund der großen Fortschritte bei den sog. "bottom-up"-Methoden der chemischen Synthesisierung, mittels derer Kristalle durch Selbstorganisation gezüchtet werden können, ist es heute aussichtsreich, solche dreidimensionalen Photonischen Kristalle künstlich herzustellen. Aufgrund ihrer großen strukturellen Variationsmöglichkeit ist dies für dreidimensionale Systeme der erfolgversprechendste Ansatz [10].

Der chemische Ansatz der Selbstorganisation spiegelt sich auch bei einer der wenigen Arten natürlich vorkommender Photonischer Kristalle wider, den Opalen. Sie bestehen aus ausgehärteten wasserarmen sphärischen Partikeln, die in eine Umgebung aus weicheren wasserreichen Silikaten eingebettet sind und so gemeinsam ein natürliches Gitter bilden, dessen Bausteine Gitterabstände im Bereich der Lichtwellenlängen besitzen.

Die "Opaleszenz" dieser Halbedelsteine, eine Eigenschaft vieler Photonischer Kristalle, beruht auf der Bragg-Reflexion an den Kristallnetzebenen. Sie kommt jedoch auch bei niedrigen Brechungsindexverhältnissen zustande, d.h. der Kristall muss trotzdem keine oder zumindest keine vollständige Bandlücke aufweisen.

Kristalle, deren Gitterbausteine von Kolloiden¹ gebildet werden, sogenannte kolloidale Kristalle², weisen unter geeigneten Bedingungen periodische Strukturen auf, die sich in allen drei Raumrichtungen über viele hundert Einheitszellen ausdehnen können [64]. Die dafür verwendeten Materialien, wie z. B. Silikate oder Polymere, werden traditionell mittels Gravitations sedimentation hergestellt und liegen zunächst als millimeterdicke Proben in der sie umgebenden Flüssigkeit eingebettet vor [65]. Sie besitzen kleine Brechungsindizes, die ähnlich denen der sie umgebenden Flüssigkeit sind. Durch Eintrocknen des umgebenden Lösungsmittels kann der Brechungsindex zunächst leicht erhöht werden. Da starke Streuung jedoch eine Bedingung für eine vollständige Photonische Bandlücke ist, weisen auch optimal

¹Kolloide sind Stoffe, die in einem Größenbereich von 10^9 - 10^{-7} m besonders fein verteilt vorliegen. Das Wort kolloidal bezeichnet im allgemeinen keine Stoffeigenschaft, sondern einen Zustand von Materie, die in so kleinen Mengen vorliegt, dass sie sich in vieler Hinsicht wie Moleküle verhält (z. B. Brownsche Bewegung in Lösung ohne Sedimentation), aber außerdem charakteristische Eigenschaften diskreter Partikel mit Grenz- und Oberflächen aufweist. Jedes Aggregat von 10^6 - 10^{12} Atomen kann als kolloidales Teilchen betrachtet werden und jede Dispersion solcher Teilchen als Kolloid [91]. Dementsprechend ist das Forschungsgebiet der Kolloide sehr komplex.

²Kolloidale Kristalle sind monodisperse Kolloide, in denen sich die einzelnen kolloidalen Partikel sich wie identische Atome verhalten und sich selbst zu langreichweitigen geordneten Kristallstrukturen organisiert haben [92].

gewählte Materialien keine vollständige Bandlücke auf. Dennoch handelt es sich bei diesen sog. "künstlichen Opalen" um Photonische Kristalle, mit deren Optimierung sich viele Forschungsgruppen beschäftigen [15,66,67]. Künstliche Opale bieten darüber hinaus auch eine gute Möglichkeit, z.B. durch Einbetten von fluoreszierenden Molekülen oder von Ferrofluiden (Lösungen, die Eisenpartikel im nm-Größenbereich enthalten) Effekte wie eine Veränderung der spontanen Emission im Photoluminzenzspektrum der fluoreszierenden Moleküle durch die Photonische Bandlücke oder eine Abhängigkeit der Photonischen Bandlücke von magnetischen Feldern hervorzurufen [17,68-70].

Ein weiterer chemischer Lösungsansatz ist die Herstellung sogenannter inverser Opale, an der ebenfalls viele Forschungsgruppen arbeiten [71-74]. Der Prozess startet mit einem dicht gepackten kolloidalen Kristall mit 24% Luftvolumen, in dessen Poren zunächst ein flüssiges Monomer gegossen wird, das anschließend chemisch oder photochemisch polymerisiert wird. Durch chemisches Ätzen (bei Silikat) oder thermische Behandlung (bei Polystyrol) werden die Ausgangskolloide anschließend entfernt, zurück bleiben die leeren Hüllen [75]. Der so entstandene inverse Opal hat einen Luftanteil von ca. 76% und im Idealfall nur wenige Fehlstellen, wie z.B. "eingebrochene" Hüllen. Sein Brechungsindexverhältnis ist aber noch ähnlich dem des ursprünglichen Opals und muss durch Infiltration anderer Materialien, durch Beschichtungen u.ä. gesteigert werden.

Bis jetzt gibt es eine Vielzahl inverser Opale, die von Metallen über Halbleitern zu leitenden Polymeren reichen, es bleibt jedoch schwierig, vollständige Photonische Bandlücken mit diesem Verfahren zu erzielen. Ein Hauptproblem der meisten Herstellungsmethoden für inverse Opale besteht darin, dass das Material, welches die inverse Opalstruktur bildet, den Zwischenraum zwischen den Opalsphären nur teilweise oder in poröser Form ausfüllt und daher keinen homogenen Festkörper bildet. Es gibt jedoch - zumindest theoretische - Ansätze, sich die Eigenschaften einer porösen Füllung durch Entwicklung sogenannter Skelettstrukturen positiv zunutze zu machen [76,77].

Auch auf künstlichen Opalen basierende Photonische Kristalle sind demnach nicht perfekt. Ihr Vorteil gegenüber den Mikrostrukturierungsverfahren beruht jedoch auf ihrer Dreidimensionalität, ihrer Verwendungsmöglichkeit für den sichtbaren Wellenlängenbereich und dem Vorteil, sie leicht in lichtemittierende Vorrichtungen einbauen zu können [61,78].

Trotz der vielen Probleme bei der Herstellung perfekter Photonischer Kristalle wird die Forschung auf diesem Gebiet energisch weiterverfolgt, da sie eine Fülle technischer Anwendungsmöglichkeiten bietet. Es gibt bereits eine Anzahl erfolgreicher Anwendungen, vor allem im zweidimensionalen Bereich, für den Laser, Wellenleiter und Strahlteiler entwickelt wurden [79-84]. Auch auf dem Gebiet des gezielten Defekteinbaus zur Lokalisierung von Licht bestimmter Wellenlängen im Kristall gibt es bereits viele theoretische und experimentelle Lösungsansätze und erste Erfolge [85,86]. Ein Weg zum Erfolg bei der Herstellung Photonischer Kristalle liegt in einer engen Zusammenarbeit zwischen Theoretikern und Experimentatoren. Theoretiker können die Berechnungen zur Vorhersage günstiger Strukturparameter für zwei- und dreidimensionale Kristalle durchführen. Daten für viele Materialien und Konfigurationen liegen bereits vor, müssen jedoch noch besser an die realen Gegebenheiten im Kristall angepasst werden [42,86-90].

3 Experimentelles

3.1 Aufbau der Photonischen Kristalle

Zur Herstellung der dreidimensionalen Photonischen Kristalle wurde ein chemischer Lösungsansatz gewählt. Die Kristalle basieren auf kolloidalem, monodispersen Polystyrol verschiedener Kugelgrößen zwischen 200 nm und 1000 nm, welches nach einer geeigneten Stabilisierung und Funktionalisierung zum Teil mit ligandstabilisierten Metall-Mikroclustern (Au_{55} - oder sog. "Schmid"-Clustern) belegt wurde oder in welches alternativ Metall-Komplexe eingelagert wurden.

Die Verwendung gerade von ligandstabilisierten Au_{55} -Clustern mit ihrer geringen Ausdehnung (2,1 nm) zur Belegung der Polystyrolkugeln hat aufgrund ihrer Eigenschaft als sog. chemische "Quantum Dots", bei denen die Ligandhüllen Tunnelbarrieren für Elektronen bilden, besondere Konsequenzen für mögliche Anwendungen dieser speziellen Photonischen Kristalle als elektrooptische Bauelemente [19,20]. In den Kapiteln 3.1.3 und 3.1.4 wird auf diesen Punkt noch gesondert eingegangen.

3.1.1 Darstellung monodisperser Polystyrolkugeln für Photonische Kristalle

Die monodispersen Polystyrolkugeln (PS-Kugeln) mit Kugelgrößen zwischen 200 nm und 1000 nm wurden in der Arbeitsgruppe mittels Emulsionspolymerisation in mehreren Schritten synthetisiert [30]. Styrol wird mit Hilfe eines Initiatormoleküls zunächst in zwei Radikale gespalten, die daraufhin mit weiteren Styrolmonomeren reagieren und ein Kettenwachstum starten, bis es schließlich zum Reaktionsabbruch kommt. Durch die Menge des zugegebenen Initiators und die Reaktionszeit kann das Kettenwachstum und damit die gewünschte Kugelgröße gesteuert werden. Nach Abschluss des Prozesses liegen die PS-Kugeln in wässriger Lösung vor. Sie müssen nun stabilisiert werden, da es sonst zu Koagulation kommen kann.

Durch unterschiedliche Präparationsverfahren konnten aus diesen Polystyrolkugeln Photonische Kristalle mit qualitativ hochwertigen Bandlücken hergestellt werden, die eine bisher noch nicht bekannte Bandlückenlage und einen z.T. neuartigen Bandlückenverlauf aufweisen.

3.1.2 Einlagerung von Komplexen

Bei einigen Polystyrolkugelchargen wurden während der Synthese Eisenkomplexe der Ferrocencarbonsäure und der Ferrocendicarbonsäure eingelagert. Es sollte überprüft werden, inwieweit der Einbau von Metallanteilen in Photonische Kristalle Auswirkungen auf die Güte und Lage der Photonischen Bandlücke, auch unter dem Einfluss elektrischer Störfelder hat. Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den Kapiteln 3.5.4 und 3.5.5 vorgestellt.

3.1.3 Au₅₅-Cluster

3.1.3.1 Physikalische Eigenschaften ligandstabilisierter Au₅₅-Metallcluster

Kolloidale metallische Teilchen, insbesondere Metallcluster, sind nicht nur wichtiger Bestandteil der Forschung innerhalb von Physik und Chemie, sondern auch in vielen anderen naturwissenschaftlichen Gebieten. Reduziert man die Größe eines Metallstücks hinab bis auf einige tausend Atome, spricht man von Metallclustern, ohne dass es eine scharfe Abgrenzung zu Metallkolloiden gibt. Weitere Größenreduktion führt zu den sog. Metallmikroclustern, die aus wenigen bis zu einigen hundert Atomen bestehen können [93,94]. Ihr Durchmesser beträgt zwischen 1 nm und 3 nm. Ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich deutlich vom bulk-Material, da zunehmend Effekte wie der größeninduzierte Metall-Isolator-Übergang (MIT)¹ auftreten, die durch die Gesetze der Quantenmechanik bestimmt sind [19].

Eine besondere Art der Metallcluster sind die sog. ligandstabilisierten Cluster, bei denen der Kern aus Metallatomen von einer Hülle aus organischen Molekülen umgeben ist. Organische Hüllenmoleküle sind chemisch an einzelne Metallatome der Kernoberfläche gebunden. Aufgrund des größeninduzierten Metall-Isolator-Übergangs sowie der Wechselwirkung zwischen den Ligandmolekülen und den Metallatomen der Cluster werden die letzteren in ihren elektrischen Eigenschaften stark beeinflusst [93]. Dies bedeutet, dass sich die elektronischen Eigenschaften ligandstallisierter Cluster auch von denen freier Metallcluster unterscheiden und zwar um so stärker, je kleiner der Metallkern ist.

¹ Der größeninduzierte MIT muss vom Mott'schen MIT unterschieden werden, bei dem sich die elektrische Leitfähigkeit eines bulk-Materials von metallisch zu isolierend in Abhängigkeit von Parametern wie Unordnung, Zusammensetzung, Druck, Magnetfeld etc. ändert [95].

Der Kern ligandstabilisierter Mikrocluster besteht aus einer Anzahl von $N \approx 10$ bis zu $N \approx 600$ Atomen. Zu ihnen gehört auch der hier verwendete wasserlösliche triphenylphosphinstabilisierte Au_{55} -Cluster $\text{Au}_{55}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \cdot 2 \text{H}_2\text{O})_{12}\text{Cl}_6$ mit einem Kern von 55 Goldatomen. Sein Kerndurchmesser beträgt 1,4 nm, inklusive der Ligandhülle² sind es 2,1 nm [29]. Dieser wasserlösliche Goldcluster stellt eine Variante des 1981 ebenfalls erstmals von der Gruppe Schmid dargestellten wasserunlöslichen Goldclusters $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ dar [28]. Aufbau und physikalische Eigenschaften dieses Clusters sind bereits ausführlich dokumentiert [96-98]. Der in dieser Arbeit verwendete wasserlösliche Goldcluster bietet in gelöster Form gegenüber seiner wasserunlöslichen Variante den Vorteil einer größeren Stabilität an Luft.

3.1.3.2 Single-Electron-Tunneling zwischen ligandstabilisierten Au_{55} -Metallclustern

Aufgrund seiner geringen Größe stellt der Au_{55} -Cluster einen sog. chemischen Quantenpunkt dar. Die Grenzen eines einzelnen Clusters bzw. die des Kerns bestimmen die Wände eines Potentialtopfes, in dem energiequantisierte Elektronen lokalisiert sind. Sie bilden stehende Wellen eines Vielfachen von $\frac{\lambda}{2}$, der De Broglie Wellenlänge, aus.

$$\lambda_{\text{deBroglie}} = \frac{h}{p} = \frac{hc}{W} \quad (11)$$

mit:

- W : Energie des Teilchens
- h : $6 \cdot 10^{-34}$ Js Planck-Konstante
- c : $3 \cdot 10^8$ m/s
- p : Impuls des Teilchens

Im Falle des Au_{55} -Kerns entspricht $\frac{\lambda}{2} = 1,4$ nm.

Paare von Au_{55} -Clustern bilden Metall-Isolator-Metall (MIM) Kontakte aus, zwischen denen das Tunneln einzelner Elektronen bei Raumtemperatur erfolgen kann, wie in

² Anstelle von Kern und Hülle werden häufig auch die Begriffe "Core" und "Shell" verwendet.

Abbildung 12 zu sehen. Die Größe der Tunnelbarriere für dieses Single-Electron-Tunneling (SET) ist durch den Au_{55} -Clusterabstand, d.h. die Dicke der Ligandhülle, sowie ihre elektronische Struktur gegeben [18,99]. Im Falle des hier verwendeten, nicht kovalent bindenden Ligandensystems aus Triphenylphosphin ist allein der Clusterabstand für die zum Tunnelprozess benötigte Aktivierungsenergie verantwortlich.

In Kollektiven aus solchen Quantenpunkten sind die Elektronen entweder in den Metallkernen isoliert oder durch energiequantisiertes Single-Electron-Tunneling (QSET) zwischen den Clustern aneinander gekoppelt. Clusterkollektive stellen demnach Tunnelstrecken für Elektronen dar. Das Single-Electron-Tunneling

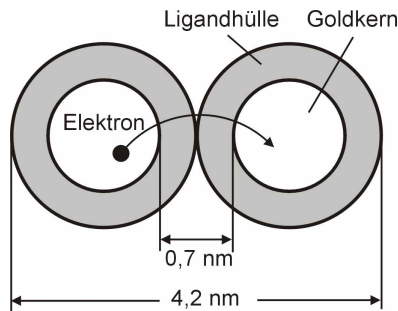


Abb. 12: Single-Electron-Tunneling (SET)

Zwei benachbarte, von ihrer Ligandhülle umgebene Au_{55} -Cluster stellen die Wände zweier Potentialtöpfe dar. Lokalisierte Elektronen können beim Anlegen einer Spannung durch die 0,7 nm dicke Tunnelbarriere der Ligandhülle tunneln (aus [18]).

an Au_{55} -Clustern wurde erstmals 1992 in der Arbeitsgruppe mittels Impedanzspektroskopie (IS) nachgewiesen [19,100,101]. Es bietet enorme Möglichkeiten für eine Anwendung in der Mikroelektronik [20].

Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten wasserlöslichen Au_{55} -Cluster erfolgt lt. Synthesevorschrift aus [29]. Die Qualität der hergestellten Clusterchargen wurde mittels UV-Vis-Messungen anhand des Fehlens des sog. Plasmonenpeaks im Spektrum und mittels TEM-Aufnahmen im Hinblick auf die Monodispersität und etwaige Kolloidanteile ständig überprüft.

3.1.4 Photonische Kristalle aus mit Au₅₅- Clustern belegten Polystyrolkugeln

Die Belegung der Polystyrolkugeln mit Au₅₅-Clustern erfolgte aus mehreren Gründen. Zunächst wurde beabsichtigt, auf diese Weise den Brechungsindexkontrast im Photonischen Kristall zu erhöhen und dadurch die Bandlücke zu optimieren. Wie die nachfolgenden Überlegungen zeigen, erweist sich jedoch hierfür der eingebrachte Metallanteil als zu gering.

Das Hauptinteresse galt daher der Erzeugung einer möglichen Bandlücke für Elektronen in dreidimensionalen Festkörpern durch eine dichteste Belegung der PS-Kugeloberflächen mit Tunnelstrecken für einzelne Elektronen.

Zusätzlich ergibt sich durch die elektronischen Tunnelstrecken entlang der PS-Kugeloberflächen eine Möglichkeit, in späteren Untersuchungen dem Rätsel der Überlichtgeschwindigkeit bei der Informationsübertragung mit Quantenteilchen, dem "superluminalen Tunneln" weiter auf die Spur zu kommen [23-26,102].

3.1.4.1 Optimierung von Bandlücken durch Erhöhung des Metallgehaltes

In der Literatur existieren bereits theoretische Berechnungen und Experimente zur Herstellung dreidimensionaler Photonischer Kristalle aus sog. Core-Shell-Partikeln mit dem Ziel einer Steigerung des Brechungsindexverhältnisses. Diese Partikel besitzen ein Dielektrikum als Kern und unterschiedliche Metalle als Hülle oder umgekehrt [31,90,103-110]. Durch die Belegung soll das Brechungsindexverhältnis erhöht bzw. die Lage des Bandgaps durch Variation der Core- und Shell-Dicke variiert werden. Somit stellt sich für diese Arbeit die Frage, ob es durch die Belegung des dielektrischen Kerns aus PS mit metallischen Clustern grundsätzlich möglich ist, den Brechungsindexkontrast im PC zu steigern und somit die Bandlückenausprägung zu optimieren.

Für die Photonischen Kristalle aus reinem Polystyrol gilt folgender Sachverhalt. Der Brechungsindex von reinem Styrol liegt bei $n_{PS} = 1,51$ (gem.), der von Luft beträgt $n_L = 1$, sodass bei einem Photonischen Kristall aus reinem PS und Luft mit $n_{Ges} = 1,51$ (nach Gleichung 10 aus Kapitel 2.2) keine vollständige Photonische Bandlücke entstehen kann (dies geschieht für die hier vorliegende kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur erst bei $n_{Ges} \geq 2,9$), sondern nur ein sog. "Pseudogap", welches sich bei Änderung des Lichteinfallswinkels allmählich schließt.

Der Au_{55} -Cluster mit 55 Metallatomen liegt im Übergangsbereich vom molekularen zum metallischen Verhalten, seine 6s Elektronen sind noch nicht vollständig delokalisiert. Das Leitfähigkeitsverhalten eines kompakten Systems solcher Cluster entspricht dem eines Halbleiters [111,112]. Über den Brechungsindex des Au_{55} -Clusters gibt es bisher keine Angaben.

Es gibt lediglich Untersuchungen an größeren Goldclustern (allerdings ohne Ligandhülle) mit einem Durchmesser von 15 nm. Diese zeigen bei $\lambda = 550$ nm einen Brechungsindex von $n = 0,4$, der ähnlich zu dem von dünner Goldfolie ist [94]. Metallische Goldfolie besitzt im sichtbaren Wellenlängenbereich einen Brechungsindex von $n \sim 0,33$ (bei einer Wellenlänge von 550 nm) bis $n \sim 0,18$ (bei einer Wellenlänge von 1 μm) [113]. Bei allen Vorbehalten bei der Übertragung solcher Brechungsindexwerte auf die hier vorliegenden Systeme sollte die Belegung der PS-Kugeln mit metallischem Gold in ausreichender Quantität zu einer Steigerung des Gesamtbrechungsindex und damit im optimalen Fall zu einer kompletten Photonischen Bandlücke führen. Dies ergibt sich zumindest durch Einsatz dieser Werte in Gleichung (10) aus Kapitel 2.2.

Allerdings wird bei den eingangs zitierten Experimenten durchweg mit sehr viel dickeren reinen Metallschichten (Minimum ca. 10% der Gesamtschichtdicke) und z.T. in Lösung gearbeitet. Die in dieser Arbeit beschriebenen, mit einer 2,1 nm dünnen Schicht aus einer Monolage von Goldclustern versehenen PS-Kugeln kann man zwar ebenfalls als eine Art von Core-Shell-Partikeln bezeichnen, ihr Aufbau und ihre Funktion hat aber wenig mit den vorgenannten Core-Shell-Partikeln gemeinsam, da ihr Metallanteil und ihr Metallcharakter wesentlich geringer ist. Aus diesen Überlegungen heraus wurde das erste Ziel, eine Steigerung des Brechungsindex durch die Belegung mit Au_{55} -Clustern zu ermöglichen, nicht weiter verfolgt.

3.1.4.2 Einbringen einer Bandlücke für Elektronen

Das in dieser Arbeit verfolgte Hauptziel der Belegung von PS-Kugeln mit einer Lage aus Au_{55} -Clustern ist gänzlich anderer Natur. Der Vorteil der hier synthetisierten Photonischen Kristalle aus den beiden mesoskopischen Systemen von kolloidalen PS-Kugeln und ligandstabilisierten Metallmikroclustern (im Gegensatz zu einer Belegung mit Metallen oder Halbleitern) liegt in der Ausbildung von Tunnelstrecken für Elektronen auf der PS-Oberfläche entlang der Cluster. Durch den Single-Electron-Tunneling -Effekt (SET) (vgl. auch Abbildung 11, Kapitel 3.1.3) ist es den Elektronen

möglich, sich entlang zusammenhängender Au_{55} -Clusterstrecken mittels Tunneln fortzubewegen. In den hier synthetisierten PC's existieren aufgrund der dichten Belegung der PS-Kugeln mit Clustern nicht nur Tunnelstrecken für Elektronen entlang der Oberfläche einer Polystyrolkugel, sondern es grenzen - bedingt durch die dichte fcc-Kugelpackung des gesamten Photonischen Kristalls - Cluster benachbarter PS-Kugeln ebenfalls aneinander. Deshalb existieren Tunnelstrecken für Elektronen in allen drei Raumrichtungen quer durch den gesamten Photonischen Kristall. So sollten diese Kristalle nicht nur eine Photonische Bandlücke für Licht, sondern eine zweite für Elektronen besitzen, deren Lage zueinander durch die Kristallzusammensetzung maßgeschneidert werden kann. Die Festlegung des Abstandes von elektronischer zu Photonischer Bandlücke würde dabei über die in Kapitel 3.5 ausführlich beschriebene gezielte Variation der Lage der Photonischen Bandlücke erfolgen.

Somit bietet sich - durch das Vorhandensein der beiden Bandlücken sowohl für Lichtquanten als auch für Elektronen in einem uniformen Bulk-Material - ein noch vollständig unerschlossenes Feld völlig neuartiger PC's für die künftige Quantenmikroelektronik. Da in die PS-Kugeln (z.B. durch Einbau von Komplexen) zusätzlich noch Metall eingebaut werden kann, erscheint eine elektrische Steuerung der Bandlückeneigenschaften im Bereich des Möglichen.

3.1.4.3 Belegung der Polystyrolkugeln mit Au_{55} -Clustern

Um eine Belegung der PS-Kugeln mit wasserlöslichen Au_{55} -Clustern zu ermöglichen, wurden die PS-Kugeln zunächst mit Aminogruppen funktionalisiert, an die sich die wasserlöslichen Goldcluster anlagern.

Der Belegungsprozess der Polystyrolkugeln mit Goldclustern wurde in wässriger Lösung durchgeführt. Er erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen, um optimale Belegungsdichten zu erzielen. In einer Variante wurde die Goldclusterlösung in ausreichender Menge vorgelegt und die PS-Lösung tropfenweise unter ständigem Rühren zugegeben, bei der anderen Belegungsmethode wurde genau umgekehrt verfahren, d.h. der Goldcluster zur PS-Lösung zugegeben. Die TEM-Aufnahmen sowie die Vermessung der Bandlücken ergaben in beiden Fällen vergleichbare Ergebnisse, d.h. die Belegungsdichte ist vom Belegungsverfahren unabhängig. (vgl. auch Kapitel 3.2 bzw. Kapitel 3.5).

Die Belegungen wurden mit unterschiedlichen Clusterüberschüssen (im Verhältnis zu den nötigen Clustermengen für eine vollständige einfache Belegung der PS-Kugeln mit Clustern) vorgenommen. Das Verhältnis PS zu Cluster wurde hierbei in einem Bereich von PS : Au₅₅ von 1 : 1 bis hin zu PS : Au₅₅ von 1 : 300 variiert. Optimale Resultate bzgl. der Belegung weisen die Polystyrolkugelchargen mit einem zweifachen Clusterüberschuss, d.h. einem Verhältnis PS : Cluster von 1 : 3, auf, hier zeigen die TEM-Aufnahmen sehr homogene, einlagige Anlagerungen an die Kugeloberflächen.

3.2 Transmissionselektronen-Mikroskopie

Die Transmissionselektronen-Mikroskopie, kurz genannt TEM, ist ein Verfahren, bei dem Elektronen aus einer Kathode durch eine angelegte Spannung bis zu 300 kV zur Anode hin beschleunigt werden und danach gebündelt auf das Untersuchungsobjekt gelenkt werden. Die an der Probe gestreuten Elektronen hinterlassen ein Abbild der Probe auf der Bildebene, welches mit einer Kamera aufgenommen wird [114]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Messapparatur handelt es sich um das Gerät CM200FEG der Fa. Philipps mit einer Maximalspannung von 200 kV.

TEM-Aufnahmen wurden in dieser Arbeit verwendet, um die Größe der hergestellten Polystyrolkugeln zu kontrollieren. Dies ist wichtig in Hinblick auf eine Gleichmäßigkeit der Kugelgröße bzw. zur Gewinnung von Erkenntnissen über die Verteilung der Kugelgrößen einer Polystyrolcharge sowie zur Kontrolle der Oberflächenrauigkeit der einzelnen Kugeln. Die TEM-Aufnahmen liefern ein geeignetes Auswahlkriterium zur Festlegung der Grundsubstanz für die Photonischen Kristalle.

Darüber hinaus wurden anhand der TEM-Aufnahmen die Qualität der zur Belegung verwendeten Clusterchargen (z.B. im Hinblick auf Kolloidanteile) und die Güte der Belegung (d.h. die erzielte Belegungsdichte an Clustern pro PS-Kugel) überprüft.

Bei den verwendeten Reinigungsverfahren geben TEM-Aufnahmen Auskunft über den Erfolg der Reinigung (d.h. noch vorhandene Verunreinigungen mit freien Clustern und mit Kolloiden) und über den Anteil der bei der Reinigung eventuell zerstörten Polystyrolkugeln.

3.2.1 TEM-Aufnahmen

Zur Durchführung der TEM-Aufnahmen wurden die Proben stark verdünnt und anschließend als Suspension auf mit Kohlenstoff bedampfte Kupfergitter aufgetragen und getrocknet. Hierauf erfolgte die Messung.

Wichtig bei der Auswertung von TEM-Aufnahmen ist die Beachtung der Tatsache, dass eine TEM-Aufnahme immer nur eine Ebene im Fokus zeigt, d.h. einen Schnitt durch die Kugel scharf abbildet.

Dies hat zur Folge, dass in einem Bild nur der Anteil an Clusterbelegung am Kugelrand einer Kugelebene, nicht jedoch auf der gesamten Kugeloberfläche, die

natürlich außerhalb des Fokus liegt, sichtbar wird. Dort kann die Belegung trotz unvollständiger Erscheinung im TEM-Bild trotzdem vollständig sein.

Um die Belegung auf der gesamten Kugeloberfläche einer Kugel sehen zu können, müssten diese Kugeln in eine entsprechende feste Matrix eingebettet werden und "scheibchenweise" vermessen werden, eine äußerst aufwendige und nur in Ausnahmefällen zu rechtfertigende Prozedur. In der hier vorliegenden Arbeit ist die Belegungsdichte durch vielfältige TEM-Aufnahmen mit unterschiedlicher Fokussierung bei ein- und derselben Kugelcharge ausreichend dokumentiert.

Bei der Größenbestimmung der Kugeln treten Messfehler durch mögliche Über- oder Unterfokussierung der TEM-Aufnahmen aus, diese wurden in der Fehlerrechnung berücksichtigt.

Alle für die Dissertation relevanten Ergebnisse aus TEM-Aufnahmen wurden in Form einer Tabelle (Tabelle 1) im Anhang zusammengefasst.

Die TEM Aufnahmen zeigen bei zunehmender Kugelgröße eine immer gleichmäßigere Kugeloberfläche. Eine Oberflächenwellung von ca. 15 nm bei den kleineren Kugelgrößen von unter 350 nm Durchmesser geht bei großen Kugelgrößen zurück auf unter 1 nm, wie in Abbildung 13 und 14 zu erkennen.

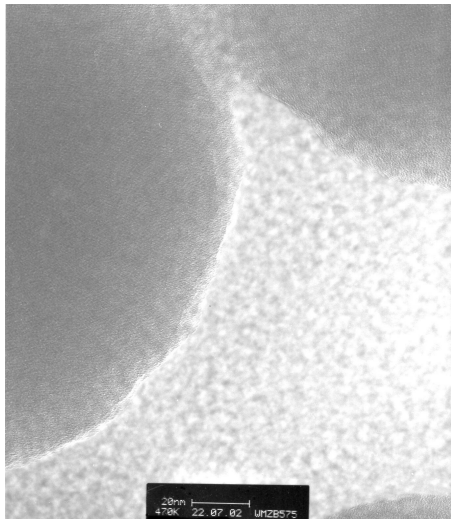


Abb. 13: TEM-Aufnahme von PS-Kugeln der PS-Kugelcharge PA 230d mit einer Kugelgröße von 310 nm und einer Oberflächenwellung von ca. 10 nm. Man erkennt deutlich den gewellten Randbereich.

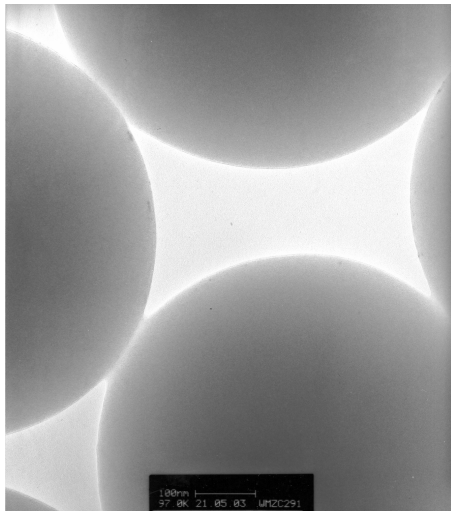


Abb. 14: TEM-Aufnahme von PS-Kugeln der PS-Kugelcharge PA 700b mit einer mittleren Kugelgröße von 740 nm. Der Randbereich zeigt keine erkennbare Oberflächenwellung.

Diese Oberflächenwellung hat keine nachteilige Wirkung auf die Ausbildung Photonischer Bandlücken, die sowohl bei kleinen als auch großen Kugelgrößen gleichermaßen vorhanden sind. Bei Kugelchargen mit kleinen Kugelgrößen unter 350 nm, wie PA 230d, PA 270b und PA 310a zeigen die UV-Vis-Spektren jedoch einen sog. "Doppeldip", d.h. das Minimum der Bandlücke ist in zwei kleinere Nebenminima unterteilt (vgl. Abbildung 36, Kapitel 3.5.2). Dieser Effekt tritt gleichermaßen bei Photonischen Kristallen aus belegten und unbelegten PS-Kugelchargen auf und verschwindet allmählich zu größeren PS-Kugelgrößen hin. Die Ursache für dieses Phänomen liegt vermutlich an der Oberflächenrauigkeit der kleinen Kugeln und wird in Kapitel 3.5 noch ausführlich besprochen.

Mit Zunahme der Kugelgröße zeigt sich eine größere Variation der in einer Kugelcharge vorhandenen Kugelgrößen. Am deutlichsten ist dies bei den PA700b Kugeln mit einem mittleren Durchmesser von 740 nm zu beobachten (siehe Abbildung 15). Bei diesen Kugelchargen schwankt der Kugeldurchmesser zwischen 690 nm und 790 nm. Auch bei PA500b sind neben einer überwiegend vorliegenden Kugelgröße von 590 nm zu ca. 30% kleinere Kugeln von 560 nm, aber auch einige

wenige bis hinunter zu 500 nm (5%) zu erkennen. Hier muss das Syntheseverfahren noch optimiert werden, um homogenere Kugelchargen auch bei großen Kugelgrößen zu erzielen.

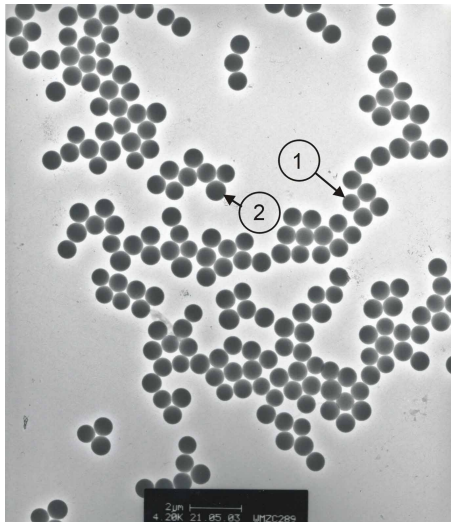


Abb. 15: TEM-Aufnahme der PS-Kugelcharge PA 700b mit einer mittleren Kugelgröße von 740 nm. Neben dieser Kugelgröße sind zu insgesamt 35% kleinere und größere Kugeln zwischen 690 nm (1) und 790 nm (2) zu erkennen.

Der Grad der Belegungsdichte mit Au_{55} -Clustern ist eine wesentliche Information, die man aus den TEM-Aufnahmen erhält. Mit ihrer Hilfe konnte das günstigste Verhältnis von PS : Au_{55} -Cluster von 1:3 für eine vollständige Belegung festgelegt werden. Die erzielte Belegungsdichte ist unabhängig von der Kugelgröße. In vielen Fällen ist es gelungen, eine hohe Belegungsdichte bis hin zu einer vollständigen Belegung der PS-Kugeln mit Clustern zu erzielen (siehe Abbildung 16). Bei der Kugelcharge PA 270bH2d aus Abbildung 17 ist sogar an einigen Stellen eine Mehrfachbelegung (zwei- bis dreifach) zu erkennen.

Die Belegung der PS-Kugeln mit Clustern erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen, zum einen unter Vorlage von PS, zum anderen unter Vorlage von Clustern (vgl. Kapitel 4.1.4.3). Die TEM-Aufnahmen zeigen die Unabhängigkeit der Belegungsdichte vom Belegungsverfahren.

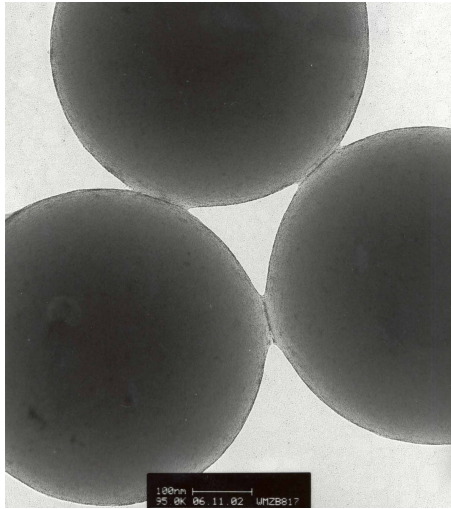


Abb. 16: TEM-Aufnahme, welche die Belegung der PS Kugelcharge mit einer Kugelgröße von 600 nm mit Au₅₅-Clustern zeigt, deutlich ist die fast vollständige Belegung am Rand der PS-Kugeln mit einer Monolage von Au₅₅-Clustern zu erkennen.

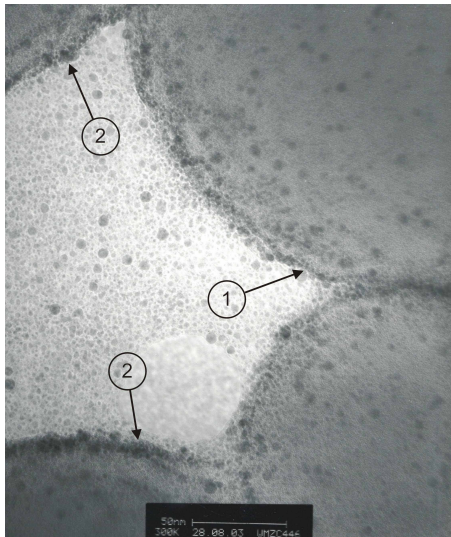


Abb. 17: TEM-Aufnahme der PS-Kugelcharge PA 270bH2d mit einer mittleren Kugelgröße von 240 nm, belegt mit Au₅₅-Clustern im Verhältnis 1:3. Die vollständige Belegung der PS-Kugeln mit Clustern ist zu erkennen (1), zusätzlich sieht man an einigen Randstellen eine doppelte bis dreifache Clusterbelegung (2).

3.2.2 Reinigungsverfahren an mit Clustern belegten Polystyrolkugellösungen

Zum Teil sind auf den TEM-Aufnahmen noch starke Verunreinigungen durch freie Cluster und Kolloide zu erkennen. Da solche Verunreinigungen negative Auswirkungen auf die Ausbildung Photonischer Bandlücken haben könnten, wurden verschiedene Reinigungsverfahren durchgeführt.

Beim ersten Reinigungsverfahren wurde die belegte PS-Lösung mit dem Ziel einer Ablagerung von überschüssigen Kolloiden im Bodensatz zentrifugiert. Bei der verwendeten Zentrifuge handelte es sich um eine Heraeus Biofuge pico mit maximal 13000 Umdrehungen pro Minute. Die gereinigte Lösung wurde abdekantiert. Dieses Verfahren zeigte leider nicht den gewünschten Erfolg, da immer noch fast gleich viele ungebundene Cluster und Kolloide in beiden Fraktionen der ursprünglichen Lösung vorhanden waren. Auf den TEM-Aufnahmen war deutlich zu erkennen, dass das Zentrifugieren darüber hinaus sogar zu einer Beschädigung der Kugeln führen kann. Diese Beschädigung führt zu einer Deformierung der Kugeln und darf nicht mit einer etwaigen Oberflächenrauigkeit verwechselt werden. Unbeschädigte Kugeln der in Abbildung 18 gezeigten Kugelgröße besitzen eine Oberflächenrauigkeit von unter 5 nm.

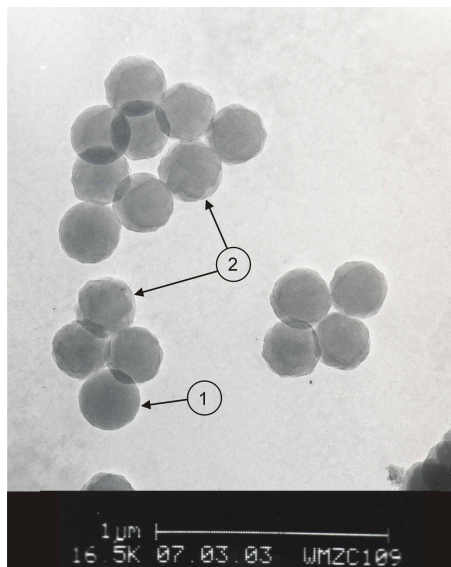


Abb. 18: Mit Clustern belegte und nach dem ersten Reinigungsverfahren gereinigte PS-Kugelcharge mit einem Durchmesser von 390 nm. Neben einer unbeschädigten Kugel (1) sind viele durch Zentrifugieren beschädigte Kugeln (2) zu erkennen.

Daraufhin wurde ein neues Reinigungsverfahren entwickelt. Zunächst wurden die reinen Clusterchargen 30 Minuten bei 13000 Umdrehungen in einer Heraeus Biofuge pico zentrifugiert, um den Kolloidanteil herauszufiltern. Das Zentrifugieren mit einer solchen herkömmlichen Zentrifuge zeigte sich zwar erfolgreich beim Herausfiltern größerer Verunreinigungen, war aber noch nicht ausreichend, um die Cluster vollständig von den Kolloiden zu trennen. In Zukunft sollte für diesen Reinigungsschritt eine Ultrazentrifuge eingesetzt werden.

Nach der Belegung mit den abdekantierten Clustern wurde die PS-Clusterlösung mit einer Spectra Pore Cellulose Ester Dialysemembran ($d = 6,4 \text{ mm}$; MWCO 300000) dialysiert. Das MWCO (Molecular Weight Cut-Off) wurde dabei so gewählt, dass belegte PS-Kugeln zurückgehalten werden und freie Cluster sowie Kolloide ausgespült werden. Der Verlauf der Dialyse wurde mittels Leitfähigkeitsmessungen und TEM-Aufnahmen überwacht. Die Leitfähigkeitsmessungen dienen dazu, den Zeitpunkt festzustellen, bei dem die Leitfähigkeit der sog. Waschlösung, also der Flüssigkeit außerhalb des Dialyseschlauches, der des destillierten Wassers entspricht, welches zur Dialyse verwendet wurde. Zu diesem Zeitpunkt sollte der Reinigungsprozess abgeschlossen sein.

Auch dieses Reinigungsverfahren war nicht völlig erfolgreich. Es gibt zwar nach Abschluss der Reinigung kaum noch freie Cluster in der PS-Cluster-Lösung, aber in einigen Fällen haben sich im Verlauf des Reinigungsprozesses Cluster zu kleinen Kolloiden an der Oberfläche der PS-Kugeln zusammengeballt. Die UV-Vis Messungen zeigen jedoch im Vergleich zur ersten Reinigungsmethode Erfolge in Form von stärker ausgeprägten Bandlücken (vgl. Kapitel 3.5.8).

Das zweite Reinigungsverfahren sollte daher z. B. unter Verwendung anderer Dialysiermembranen oder Variation der Reinigungszeiträume weiter entwickelt werden.

3.3 Lichtmikroskopie und AFM-Mikroskopie

Um Aussagen über den Ordnungsgrad der Photonischen Kristalle treffen zu können, wurden lichtmikroskopische Aufnahmen sowie AFM-Aufnahmen (Atomic Force Microscopy oder Rasterkraftmikroskopie) angefertigt. Die Grundlagen zur Lichtmikroskopie und AFM-Mikroskopie sowie zu vielen anderen Mikroskopieverfahren ist ausführlich in diversen Grundlagenbüchern erklärt, an dieser Stelle sei das Handbook of Microscopy genannt [115].

3.3.1 Lichtmikroskopische Aufnahmen

Bei dem verwendeten Lichtmikroskop handelt es sich um ein hochauflösendes Gerät vom Typ Olympus BX41 mit Interferenz Kontrast, Objektiven mit bis zu 1000facher Vergrößerung und der Kamera Olympus C-3030.

Untersucht wurden Photonische Kristalle aus mit Au_{55} -Clustern belegten Polystyrolkugeln sowie solche aus unbelegten Polystyrolkugeln, die mit unterschiedlichen Präparationsverfahren (vertikal, horizontal und kapillar) hergestellt worden waren (siehe Kapitel 3.4). An den gleichen Proben wurden zusätzlich UV-Vis-Messungen durchgeführt. Bei allen Proben zeigten die lichtmikroskopischen Aufnahmen eine hohe Fernordnung. Es gibt große geordnete Probenbereiche von über $67,5 \text{ mm}^2$ bis zum Auftreten erster schmaler Trocknungsrisse mit einer max. Breite von $36 \text{ }\mu\text{m}$ (siehe Abbildung 19).



Abb. 19: Lichtmikroskopische Aufnahme mit 100facher Vergrößerung einer horizontal präparierten Probe der PS-Kugelcharge PA 700b mit einem Durchmesser von 740 nm . Große geordnete Probenbereiche von über 67 mm^2 sind zu erkennen. Die Trocknungsrisse, die diese Bereiche eingrenzen, sind sehr schmal ($< 36 \text{ }\mu\text{m}$).

An dickeren mehrlagigen Schichten kann man die durch Bragg-Reflexion verursachte Opaleszenz sehr gut beobachten. Dies ist besonders gut auf Aufnahmen zu erkennen, die dickere und abgeblätterte dünne Bereiche an ein und derselben Probe zeigen, wie hier im Fall einer vertikal präparierten Probe der Kugelcharge PA 300a. Die dicken Probenbereiche schillern, verursacht durch Beugungsreflexion sehr stark. Die fast einheitliche Farbe dieser Schichten zeigt die große homogene Anordnung der Kugeln über den gesamten Probenbereich (siehe Abbildung 20).

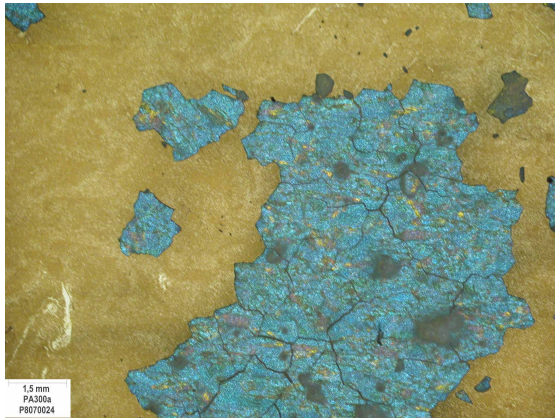


Abb. 20: Lichtmikroskopische Aufnahme mit 50facher Vergrößerung einer vertikal präparierten Probe der Kugelcharge PA 300a mit einem Kugeldurchmesser von 390 nm. Die Probe zeigt eine hohe homogene Anordnung der einzelnen Kugeln, was sich in der einheitlichen Farbe großer Probenbereiche ausdrückt.

Bei vertikal oder kapillar hergestellten Proben ist die Beschichtung gleichmäßiger als bei horizontal präparierten Proben. Dies liegt daran, dass die präparativen Voraussetzungen für eine Selbstorganisation in den beiden erst genannten Fällen günstiger sind. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 3.4, Probenpräparation, genauer eingegangen.

Die homogensten Schichten liegen bei kleinen Kugelgrößen vor, bei denen auch bei hoher Auflösung (500fach) kaum Lücken, sondern nur eine einheitliche Kristalloberfläche zu sehen ist (siehe Abbildung 21).

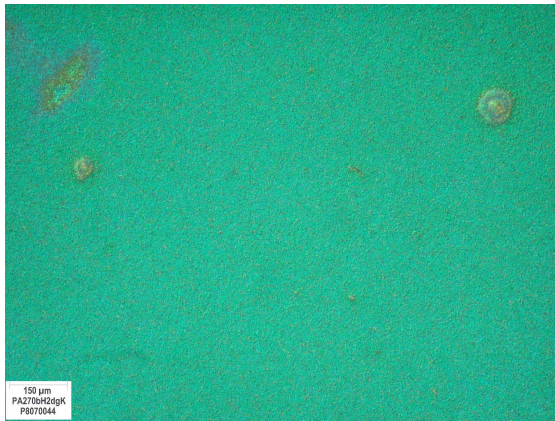


Abb. 21: Lichtmikroskopische Aufnahme mit 500facher Vergrößerung einer kapillar präparierten Probe mit einem Durchmesser von 240 nm. Die einheitliche Kristalloberfläche ist nur von wenigen kleinen Defektstellen unterbrochen.

Um dieses Verhalten verstehen zu können, müssen die Kräfte betrachtet werden, welche auf kolloidale Partikel in einem dünnen Flüssigkeitsfilm auf einer Oberfläche einwirken. Diese Situation tritt bei der Probenpräparation für alle Kugelgrößen gleichermaßen auf. In der Literatur werden folgende Faktoren als relevant betrachtet [116,117]:

- weitreichende laterale Kapillarkräfte aufgrund unterschiedlicher Radien (r_1 und r_2) der Flüssigkeitsoberfläche in der Nähe der Partikel (siehe Abb. 22)
- Flotationskräfte
- Stofftransport durch Konvektion, der aufgrund der Strömung im Flüssigkeitsfilm durch die Zufuhr weiterer Partikel zu einem schon geordneten Bereich verursacht wird. Grund hierfür ist die höhere Verdunstungsrate des Lösungsmittels oberhalb der Partikel.

Dabei ist das Verhältnis der Radien der Flüssigkeitsoberfläche vor und zwischen den Partikeln, welches die attraktiven Kapillarkräfte zur Folge hat, abhängig von der Kugelgröße, von der Homogenität der Kugelchargen (Größenverteilung) innerhalb einer Charge sowie der Oberflächenrauigkeit. Offensichtlich wird durch das Zusammenspiel dieser Faktoren die anziehende Wirkung auf kleine, rauere und homogenere Kugelchargen begünstigt.

Die stärkere Kugelgrößenverteilung bei den großen Kugelgrößen hat - neben der ungünstigeren Packungsmöglichkeit - zusätzlich negative Auswirkungen auf den Ordnungsgrad, da die Flüssigkeitsfilme über kleineren Partikeln höher sind und die Konvektionskräfte daher nicht so einheitlich wie bei völlig homogenen Kugelgrößen auf den Stofftransport wirken können.

Die Kräfteverhältnisse bei der Probenpräparation sind in einer Skizze in Abbildung 22 dargestellt.

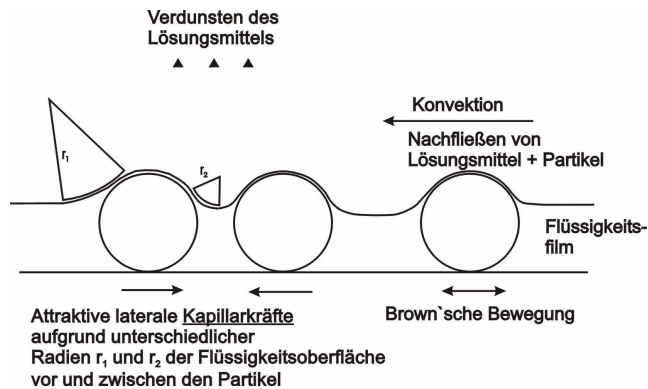


Abb. 22: Flüssigkeitsfilm mit PS-Partikeln auf einer festen Unterlage (Duranglas). Die auf die Partikel einwirkenden Kräfte sind eingezeichnet.

Bei großen Kugelgrößen, deren Durchmesser nicht geringer als das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops ist, kann man mit maximaler Auflösung sogar die Anlagerung der einzelnen Kugeln aneinander erkennen.

Die Auflösung eines Lichtmikroskops beträgt:

$$d \geq k \cdot \frac{\lambda}{A} \quad (12)$$

mit:

- d : noch zu trennende Strichweite
- k : 0,5 - 1 gegeben durch die Art der Beleuchtung
- λ : Lichtwellenlänge
- A : numerische Apertur des Objektivs

In Abbildung 23 ist eine solche lichtmikroskopische Aufnahme für den Fall einer großen Kugelgröße dargestellt.

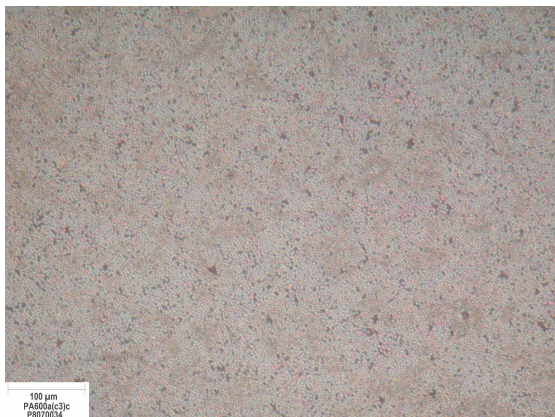


Abb. 23: Lichtmikroskopische Aufnahme mit 1000facher Vergrößerung einer vertikal präparierten Probe mit einem Durchmesser von 600 nm. Die Anlagerung einzelner Kugeln aneinander und somit ihre Ordnung im Kristall ist zu erkennen.

Ein auffälliges Resultat der Lichtmikroskopieaufnahmen ist die stärkere Ordnung der belegten Proben gegenüber den unbelegten, unabhängig von der Kugelgröße.

Die Belegung mit Au₅₅-Cluster bewirkt offensichtlich eine bessere Affinität der Einzelbausteine eines Photonischen Kristalls und ermöglicht damit geordnetere Kristalle mit geringer Defektstellenzahl. Es existieren Untersuchungen zur ein- und zweidimensionalen Ordnung an reinen Au₅₅-Clustersystemen mittels Selbstorganisation durch eine Variante der Langmuir-Blodgett Technik [118,119]. Diese Untersuchungen dokumentieren den hohen Ordnungsgrad dieser Systeme, wobei sie sich hauptsächlich auf die wasserunlösliche Au₅₅-Cluster-Variante Au₅₅[P(C₆H₅)₃]₁₂Cl₆ beziehen. Es konnten in diesem Fall gut geordnete zweidimensionale Monolayer in hexagonaler oder quadratischer Modifikation mit mehreren μm Durchmesser erzielt werden. Die Ursache für die Neigung der Au₅₅-Cluster, sich selbst zu ordnen, wird dabei nicht auf die Metallkerne, sondern auf eine anziehende Wechselwirkung der Ligandhüllen benachbarter Cluster zurückgeführt.

Inwieweit diese Clustereigenschaften auf die in dieser Arbeit behandelten Systeme aus mit wasserlöslichen Au₅₅-Clustern belegten PS-Kugeln übertragbar sind und welche Konsequenzen sich daraus für zukünftige Untersuchungen ergeben, ist genauer in Kapitel 4, Zusammenfassung und Ausblick, dargelegt.

3.3.2 AFM-Mikroskopie

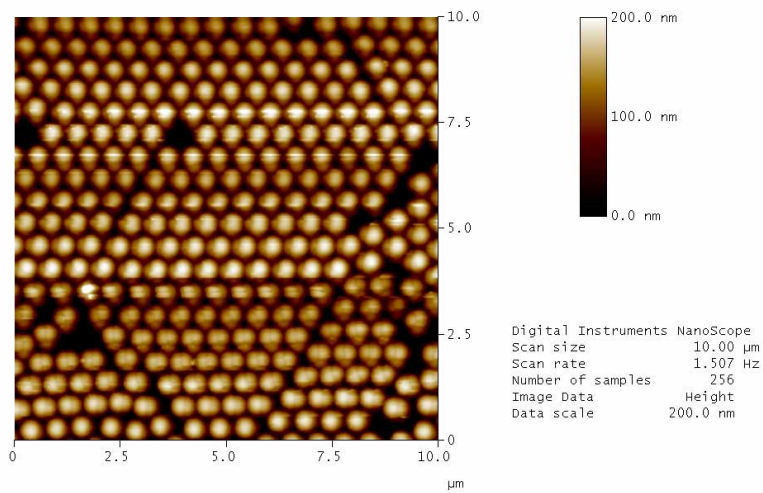
Die Atomic Force Mikroskopie, kurz AFM oder auch Rasterkraftmikroskopie genannt, ist ein Verfahren, mit dem Topographien zerstörungsfrei bis zur atomaren Orts- und Tiefenauflösung abgebildet werden können. Die Probenoberfläche wird dabei mit einer an einem Hebelarm befestigten sehr feinen Spitze mittels piezoelektrischer Verstellung abgerastert. Der Vorteil gegenüber STM (Scanning Tunneling Microscopy)-Aufnahmen besteht darin, dass die zu vermessenden Proben nicht elektrisch leitend sein müssen.

Die AFM-Aufnahmen wurden mit einem Multimode / Nanoscope IIIa der Fa. Digital Instruments im sog. "tapping-mode" erstellt. Die Proben wurden horizontal auf Glimmer präpariert. Es wurden Aufnahmen an Photonischen Kristallen aus belegten und unbelegten Polystyrolkugeln sowie an mit Komplexen versehenen Polystyrolkugeln angefertigt.

Die größte Fernordnung zeigen - konsistent mit den Ergebnissen aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen - wiederum die mit Au₅₅-Clustern belegten Polystyrolkugeln, eine erneute Bestätigung der Vermutung, dass die Clusterbelegung mit Au₅₅ für eine größere Ordnung im Photonischen Kristall sorgt. Hier sind die einzelnen Kugeln sehr homogen angeordnet und nur mit wenigen Defektstellen versehen.

Die Kugeln reihen sich z.T. über den gesamten Messbereich von 10µm ohne Defekte aneinander (siehe Abbildung 24 auf der folgenden Seite). Nach einer Defekt- oder Fehlstelle wird häufig die ursprüngliche Gitterordnung ohne Versatz fortgeführt.

Die Ausbuchtungen an einzelnen Kugeln oder gewisse Farbunterschiede in der AFM-Aufnahme aus Abbildung 24 sind Messartefakte und rühren daher, dass die Nadelspitze Substanz (z.B. einige überschüssige Cluster oder Metallkolloide aus mehreren Clustern) über eine bestimmte Distanz mit über die Probe bewegt.



br_ps01.003

Abb. 24: AFM-Aufnahme einer horizontal präparierten Probe aus mit Clustern belegten Polystyrolkugeln mit einem Kugeldurchmesser von 600 nm. Die Aufnahme zeigt eine dichte homogene fcc-Kugelpackung zum großen Teil ohne Fehlstellen über den gesamten Messbereich. Über eine Fehlstelle hinweg geht dieselbe Gitterordnung meist ohne Versetzungen weiter.

3.4. Probenpräparation

Wesentliche Voraussetzung, um einen dreidimensionalen Photonischen Kristall mit ausgeprägter Bandlücke herzustellen, ist sein völlig regelmäßiger Aufbau aus Einzelbestandteilen ohne ungewollte Defekte. Da alle realen Kristalle jedoch eine gewisse Fehlordnung aufweisen, die Verzerrungen an den Bandkanten der Photonischen Bandlücken bewirken, sollte aufgrund theoretischer Berechnungen die theoretische Bandbreite $g_{\omega} = \Delta\omega / \omega_0$ des gewünschten Systems mindestens $g_{\omega} \geq 5\%$ betragen, damit eine vollständige Photonische Bandlücke existieren kann [106]. Im Falle von durch Selbstorganisation aus Kolloiden gebildeten künstlichen Opalen, wie es in dieser Arbeit beschrieben wird, ist die Präparation der Kristalle deshalb von grundlegender Bedeutung.

Das Ausmaß an Defekten ist stark von der Präparationstechnik abhängig. Es existieren verschiedene Strategien, um Anordnungen von Kolloiden auf ebenen Flächen zu kontrollieren. Alle beginnen mit einer Suspension monodisperser Kolloide, die dann durch unterschiedliche Kräfte in dichtgepackte Anordnungen gezwungen werden.

Eine häufig angewandte Präparationsmethode ist die horizontale Sedimentation von Kolloiden aus Lösungen [17,116]. Problematisch hierbei ist das Auftreten polykristalliner Domänen unbekannter Größenordnung und die schwierige Kontrolle des Probenwachstums, d.h. der Filmdicke, die Einfluss auf die optischen Eigenschaften kolloidaler Photonischer Kristalle haben kann [120]. Vertikale Ablagerungsmethoden sind ebenfalls ein möglicher Lösungsweg [16]. Kapillarkräfte können verwendet werden, um kolloidale Lösungen zu mehrschichtigen kolloidalen Kristallen zwischen zwei und mehreren hundert Lagen zu formen [121]. Möchte man hochwertige Monolayer aus Kolloidlösungen erzeugen, bietet sich die Methode des Spin-Coatings an [122].

Ein weiteres Präparationsverfahren ist das sog. "shear alignment", wobei Proben zwischen zwei Glasplatten kristallisiert werden, an welche kontrollierte Zugkräfte angreifen und so die Kristallordnung stark erhöhen [123].

Mittels der Methode der Elektrophorese kann die Sedimentationsgeschwindigkeit und damit der Ordnungsgrad, z.B. von Photonischen Kristallen aus SiO_2 , gut gesteuert werden [124].

Xia u.a. haben eine Präparationsmethode entwickelt, um Kugeln der Größenordnung von 50nm - 3µm in eine geordnete Anordnung innerhalb einer speziell angefertigten horizontal liegenden Zelle zu pressen und so ebenfalls hochgeordnete Anordnungen zu erzielen [15].

Unabhängig von der Präparationsmethode kann zusätzlich versucht werden, den Ordnungsgrad mittels des Temperatureinflusses während der Präparationsdauer zu steuern.

In dieser Arbeit mit dem Ziel der Erzeugung homogener selbstorganisierter Photonischer Kristalle mit ausgeprägten Bandlücken kamen verschiedene Präparationsmethoden zur Anwendung. Ordnungsgrad und Schichtdicke in Abhängigkeit von Präparationsmethode und Temperatur während des Präparationsprozesses wurden untersucht.

Die Suspensionen bestanden aus in H₂O gelösten Polystyrolkugeln, die z.T. mit Clustern belegt bzw. mit Komplexen versehen waren. Die Konzentration der Lösungen betrug bis zu 10%.

3.4.1 Horizontale Sedimentation

Als ein Präparationsverfahren kam die Methode der horizontalen Sedimentation zur Anwendung. Die Lösungen wurden auf Duranglasträger mit den Abmessungen von (12,5 x 45 x 1) mm³ aufgebracht und bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 70°C auf einer Fläche von ca. 5,6 cm² eingetrocknet.

Die Schichtdicken lassen sich bei dieser Methode über die eingesetzte Suspensionskonzentration nur grob einstellen. Probleme bereitet bei dieser Präparationsmethode die Unregelmäßigkeit in der Schichtoberfläche. Bedingt durch den Wasserverdunstungsprozess bilden sich stärkere Ansammlungen von Kolloiden vor allem in der Probenmitte und zum Probenrand hin, da Partikel, die sich noch in Lösung befinden, durch Konvektion zu den schon geordneten Bereichen hingezogen werden [116]. Zum Beispiel schwankte die Dicke des horizontal präparierten Photonischen Kristalls aus PS-Kugeln der Kugelgröße 330 nm aus Abbildung 25 zwischen 60 und 900 Kugellagen.



Abb. 25: Duran-Glasträger mit einem bei 30°C horizontal präparierten dreidimensionalen Photonischen Kristall (Kugeldurchmesser, d.h. Gitterabstand $a = 330 \text{ nm}$). Der Kristall bedeckt eine Fläche von ca. $3,9 \text{ cm}^2$. Die Schichtdicke schwankt zwischen 0,02 mm und 0,3 mm, das entspricht 60 bis 900 Kugellagen.

Die unregelmäßige Probenoberfläche macht UV-Vis-Reflexionsmessungen unmöglich. Transmissionsmessungen zeigen, soweit wegen der Probendicke überhaupt durchführbar, häufig durch verschmierte Bandlücken den relativ geringen Ordnungsgrad horizontal präparierter Proben. Ein weiteres Problem bei H_2O als Lösungsmittel sind die langen Trocknungsperioden der relativ dicken Lösungsschichten auf den Glasträgern.

3.4.2 Vertikale Präparation

Ein zweites verwendetes Präparationsverfahren war die vertikale Trocknung von Proben, die wiederum bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 70°C erfolgte. Hier wurden die gereinigten Duranglasplättchen mit den Abmessungen von $(12,5 \times 45) \text{ mm}^2$ in eigens angefertigte Spezialglasbehälter gegeben, um den Materialverbrauch möglichst gering zu halten. Die Behälter wurden daraufhin mit Lösung befüllt und die gesamte Anordnung wurde getrocknet. Der Probenbehälter ist in Abbildung 26 dargestellt.



Abb. 26: Glasträger (Größe: $(12,5 \times 45) \text{ mm}^2$) in einem mit Lösung gefüllten Duranglas-Behälter zur vertikalen Probenpräparation

Dabei ergaben sich sehr gleichmäßige hochgeordnete Schichten, was sich durch AFM- bzw. lichtmikroskopische Aufnahmen belegen lässt.

An vielen Proben erkennt man die gleichmäßige Ausrichtung der einzelnen Kugeln auf der gesamten Oberfläche schon daran, dass sie je nach Lichteinfall homogen einfarbig (je nach Kugelgröße bläulich, grünlich oder rötlich) schimmern.

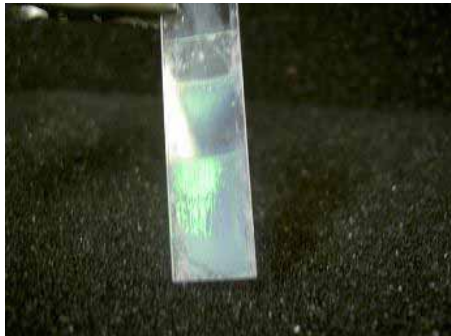


Abb. 27: Glasträger mit einem bei 30°C vertikal präparierten Photonischen Kristall (Kugelgröße, d.h. Gitterabstand $a = 310 \text{ nm}$) mit einer Fläche von $5,2 \text{ cm}^2$. Das grünliche Schimmern spiegelt den hohen Ordnungsgrad der Probe wieder.

Die Schichtdicke der Proben ist analog zur horizontalen Präparation auch bei vertikaler Präparation abhängig von der Konzentration der verwendeten Lösung. An

unterschiedlichen Probenstellen ein und derselben Probe schwankt die Schichtdicke allerdings nicht so stark wie bei horizontal präparierten Proben, sondern in der Regel - je nach Kugelgröße - nur um ca. 10 - 30 Kugellagen.

Die UV-Vis-Messungen an vertikal präparierten Proben liefern demzufolge fast durchweg gute Ergebnisse, d.h. ausgeprägte Bandlücken. Nachteile der vertikalen Sedimentation sind lediglich ein zusätzlicher Materialverbrauch zur eigentlichen Beschichtung des Glasträgers, da sich auch an Wänden und Boden des Behälters Material abgelagert und eine lange Trocknungsperiode (je nach Temperatur zwischen einem und sieben Tagen).

3.4.3 Kapillare Präparation

Als Variante der vertikalen Sedimentation wurde eine Kapillarmethode zur Präparation der Photonischen Kristalle entwickelt. Hierbei wird eine geringe Suspensionsmenge zwischen zwei auf ganzer Fläche in Kontakt stehenden Glasplatten durch Kapillarkräfte hochgezogen. Ein Reservoir an überschüssiger Suspension steht auf dem Boden des Glasbehälters zur Verfügung. Der Kristall trocknet zwischen den Glasträgern an, die sich am Ende des Trocknungsprozesses leicht voneinander lösen.

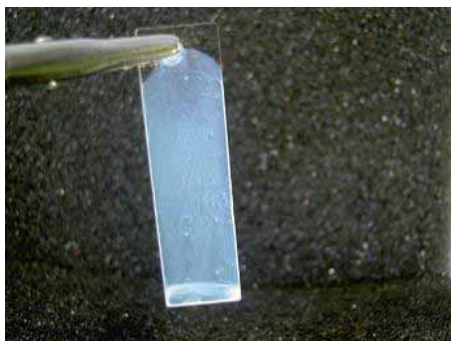


Abb. 28: Glasträger mit einem bei Raumtemperatur kapillar präparierten Photonischen Kristall (Kugelgröße, d.h. Gitterabstand $a = 240$ nm). Das gleichmäßige, bläuliche Schimmern der Probe spiegelt den hohen Ordnungsgrad im Kristall wieder.

Dieses Verfahren ergibt ebenfalls sehr gleichmäßige, dünne Schichten (Schichtdicken ca. 0,01 mm), die sich hervorragend mit UV-Vis-Transmissions-spektroskopie vermessen lassen und im Vergleich der Präparationsverfahren qualitativ hochwertige Bandlücken analog zu denen der vertikalen Präparationsmethode zeigen.

Die Kapillarmethode ist vor allem für eine Präparation bei Raumtemperatur geeignet, da bei höheren Temperaturen das Reservoir am Behälterboden eintrocknet, bevor es hochgezogen werden kann. Vorteil dieser Methode sind der äußerst geringe Materialverbrauch und die kurze Trocknungsdauer.

3.4.4 Membranpräparation

Zusätzlich zu den vorgenannten Verfahren wurde ein neues Verfahren zur Probenpräparation entwickelt, um die positiven Eigenschaften der vorgenannten Verfahren zu kombinieren. Ziel war es, die Schichtdicke und damit die Anzahl der Kugellagen im Voraus gezielt festlegen zu können, und außerdem aus Kostengründen den Materialverbrauch minimal, d.h. möglichst verlustfrei, zu gestalten. Zusätzlich sollte die Trocknungsperiode bei Raumtemperatur minimiert werden, um einen schnellstmöglichen Einsatz der Proben zu erreichen.

Zu diesem Zweck wurde eine durchsichtige zylinderförmige Probenkammer aus Plexiglas konzipiert (Höhe: 10 cm, Durchmesser: 8 cm). Diese besitzt einen abnehmbaren Deckel, der mit einer dünnen Einspritzöffnung versehen ist. Mit Hilfe einer an die Probenkammer angeschlossenen Wasserstrahlpumpe kann dosiert ein Vakuum erzeugt werden. In der Probenkammer befindet sich eine Einspannvorrichtung, in der zwei speziell angefertigte Duranglasplättchen befestigt sind. Diese Plättchen sind im oberen Bereich mit einer gemeinsamen Bohrung versehen, in der ein kleines Flüssigkeitsreservoir Platz findet. Zwischen beide Plättchen ist am äußeren Rand je ca. 1,5 mm breit U-förmig an den Seiten und unten umlaufend eine Membran der Dicke 20 µm eingespannt. Bei der Membran handelt es sich um eine Zellulose-Membran Zellu Trans Roth der Fa. Roth mit der Porösität von 12.000 - 14.000 MWCO. Diese Membran ist allein für Wassermoleküle durchlässig, aufgrund ihres höheren MWCO jedoch nicht für Au₅₅-Cluster oder PS-Kugeln.

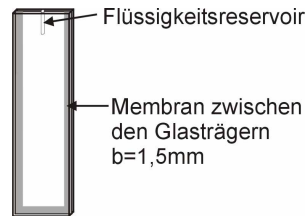


Abb. 29: Skizze des Probenträgers für die Membranpräparation mit Flüssigkeitsreservoir und U-förmig umlaufender Membran.

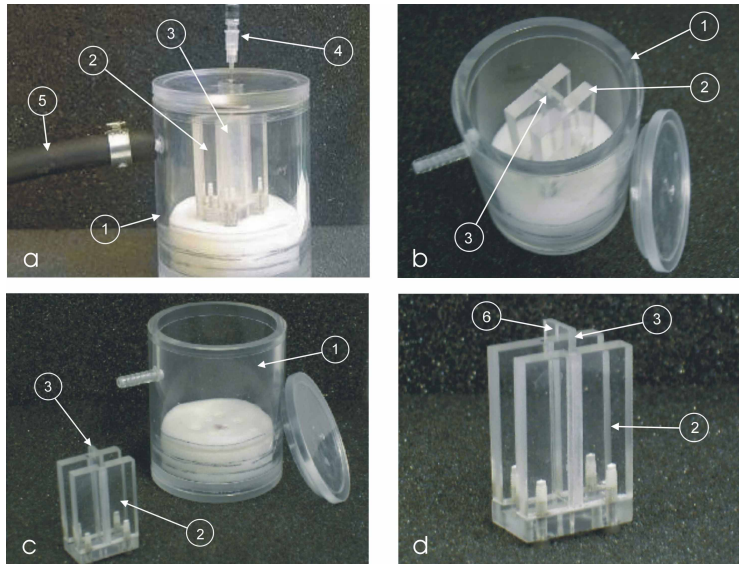


Abb. 30: Aufbau der Probenkammer für die Membranpräparation

- a) Probenkammer (1) mit in die Einspannvorrichtung (2) eingebauten Glasplättchen mit Membran (3). Die Suspension befindet sich z.T. noch in der Spritze (4) und hat zum Teil schon die Glasplättchen benetzt. Über den Gummischlauch (5) ist die Probenkammer an die Vakuumpumpe angeschlossen.
- b) Aufsicht auf die geöffnete Probenkammer.
- c) Ausgebaute Einspannvorrichtung.
- d) Einspannvorrichtung mit unbenetzten Glaträgern. Am oberen Ende der Glaträger ist deutlich das Flüssigkeitsreservoir (6) zu erkennen.

Die Suspension zur Herstellung des Photonischen Kristalls wird auf eine Spritze aufgezogen, deren Kanüle mit einem Durchmesser von 0,4 mm durch die abgedichtete Öffnung im Probenkammerdeckel bis zum oberen Ende in den ausgehöhlten geschlossenen Bereich der Duranglasplättchen geführt wird.

Beim Evakuieren der Probenkammer zieht sich die Suspension aus der Kanüle zwischen die zwei Duranglasplättchen, bis der Bereich innerhalb der Membran vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist. Das Wasser diffundiert durch die Membran nach außen in die Probenkammer, während die PS-Kugeln geordnet zurückbleiben. Weitere Lösung kann aus der Kanüle bzw. dem Reservoir solange zwischen die Glasplättchen gelangen bzw. der zugehörige Wasseranteil durch die Membran nach außen dringen, bis die PS-Kugeln dicht an dicht gepackt bis zum oberen Rand der Glasplättchen reichen. So werden hochgeordnete Schichten erzielt. Die maximale Anzahl der Kugellagen ist durch die Dicke der verwendeten Membran (hier 20µm) von außen vorgegeben und kann durch Verwendung anderer Membranen beliebig variiert werden. Es geht keine Substanz verloren, d.h. man benötigt nur geringste Ausgangsmengen. Der gesamte Prozess läuft innerhalb deutlich kürzerer Zeit ab als ein gewöhnlicher Trocknungsprozess (in ca. 1 Stunde), da das Wasser aus der Membran herausgesogen wird. Nach Abschluss der Präparation verbleibt der Kristall zwischen den Trägern. Eine Probenpräparation mit diesem Verfahren hat sich im Verlauf der Arbeit sehr gut bewährt.

3.4.5 Einfluss der Präparationstemperatur

Zur Optimierung der Photonischen Kristalle, die mit den in Kapitel 3.4.1 - 3.4.3 vorgestellten Verfahren präpariert wurden, kamen beim Trocknungsprozess Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 70°C zum Einsatz.

Die Präparation bei unterschiedlichen Temperaturen hat folgenden Hintergrund. Zum einen bietet eine hohe Präparationstemperatur den Vorteil einer schnellen Probenanfertigung, was z.B. für eine industrielle Fertigung ein wichtiges Kriterium darstellt. Zum anderen ordnen sich die Kugeln je nach Verdunstungsrate des Lösungsmittels unterschiedlich gut. Solange das Gleichgewicht zwischen dem Formen eines Kristallnukleus, dem Teilchentransport und dem Kristallisationsprozess bestehen bleibt, ist eine Erhöhung der Verdunstungstemperatur möglich. Wächst der

Kristall jedoch aufgrund einer zu hohen Verdunstungsrate des Lösungsmittels zu schnell, treten sehr viele Defekte auf.

Bei der Auswahl geeigneter Präparationstemperaturen bis zu 70°C musste die jeweilige Probenzusammensetzung berücksichtigt werden. Die Proben, die Au₅₅-Cluster enthalten, können nur bis zu einer Temperatur von ca. 40°C erwärmt werden, da oberhalb dieser Temperatur rasch eine Goldabscheidung eintritt [125]. Zwischen 70°C und 90°C beginnt sich das Polystyrol chemisch zu verändern, die Substanz verändert dabei ihr Aussehen von milchig zu glasig. Aus diesem Grund erfolgte keine Präparation oberhalb von 70°C.

Der Einfluss der Präparationstemperatur auf die in dieser Arbeit angefertigten Photonischen Kristalle aus Polystyrol, Polystyrol und Cluster bzw. mit Komplexen versehenem Polystyrol wurde anhand der UV-Vis-Messungen der Photonischen Bandlücken untersucht und ist in Kapitel 3.5.7 genauer dargelegt.

3.5 Spektroskopische Messungen

3.5.1 UV-Vis Spektroskopie

Die Güte eines Photonischen Kristalls ist durch Ausdehnung und Verlauf seiner Bandlücke gegeben. Deren Charakterisierung wird durch UV-Vis-Spektroskopie ermöglicht, und zwar in Form von spektroskopischen Transmissions-, Absorptions- oder Reflexionsmessungen. Mit den Ergebnissen aus solchen Untersuchungen kann ein Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung des Kristalls und der Modifikation seiner Bandlücke hergestellt werden.

Spektroskopische Messungen waren ein Hauptbestandteil dieser Arbeit. Eine wesentliche Aufgabe bestand darin, den genauen Zusammenhang zwischen der Lage und Ausdehnung Photonischer Bandlücken (photonic band gaps: PBG's) und der Größe der PS-Kugeln, die das Grundgerüst der hier hergestellten Photonischen Kristalle bildeten, zu erfassen, da aus der Literatur nur Messergebnisse für einzelne PS-Kugelgrößen, zudem mit unbekannter Funktionalisierung, vorlagen.

Darüber hinaus sollten diese Messungen Auskünfte über das Vorliegen und die Qualität der Bandlücken Photonischer Kristalle aus mit Goldnanoclustern belegten PS-Kugeln geben.

Weitere Kernpunkte dieser Arbeit waren spektroskopische Untersuchungen zur Veränderung von Lage und Größe Photonischer Bandlücken in Abhängigkeit von der Probenpräparation, von ins Innere der PS-Kugeln eingelagerten Eisenkomplexen, von angelegten elektrischen Störfeldern und dem Einfallswinkel. Ebenso wurde die Wirksamkeit der im Verlauf dieser Arbeit eingesetzten Reinigungsverfahren überprüft. Darüber hinaus konnten mittels Stabilitätstests Aussagen über die Haltbarkeit dieser Kristalle beim möglichen Einsatz in technischen Anwendungen getroffen werden.

3.5.1.1 Spektrometeraufbau und Messanordnung

Spektrometer dienen zur Messung der Wellenlängenabhängigkeit der Lichtintensität. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein Gitterspektrometer MS 260iTM ¼ Imaging Spektrograph der Fa. Oriel Instruments in Kombination mit einem CCD-Detektor Marconi CCD 30-11, DV 420-0E der Fa. Andor (CCD: charge coupled device). Dieser Spektrograph arbeitet in der hier gewählten Konfiguration im UV-Vis-Wellenlängenbereich, ist aber durch geeignete

Umbaumaßnahmen prinzipiell auch für andere Wellenlängenbereiche nutzbar. Die Anschaffung des Spektrographen konnte durch einen im Rahmen dieser Arbeit gestellten Forschungsantrag aus Mitteln des Vereins der Freunde und Förderer der Stadt Essen e.V. getätigt werden.

Die grundlegende Funktionsweise eines Gitterspektrometers wird im folgenden kurz erläutert. Abbildung 31 zeigt den typischen Aufbau eines Spektrometers am Beispiel des hier verwendeten Gitterspektrographen MS 260iTM ¼ m.

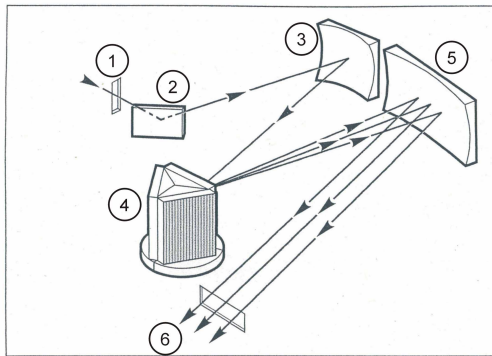


Abb. 31: Prinzipielle Funktionsweise eines Gitterspektrometers anhand einer Skizze des MS 260iTM Spektrographen: Licht tritt durch einen Eintrittsspalt (1) ein, wird von einem Umlenkspiegel (2) auf einen Hohlspiegel (3) und von dort aus auf das Gitter (4) projiziert, welches das Licht in seine spektralen Bestandteile zerlegt. Vom Gitter wird das zerlegte Licht über einen weiteren Spiegel (5) auf den am Austrittspunkt befindlichen Detektor (6) gelenkt.

Ein Gitterspektrometer unterscheidet sich von anderen Spektrometertypen dadurch, dass ein Beugungsgitter als dispersives Element verwendet wird. Durch den Eintrittsspalt eintretendes Licht gelangt zunächst von einem Planspiegel auf einen Hohlspiegel, wird durch diesen in paralleles Licht verwandelt und anschließend vom Gitter in seine spektralen Anteile zerlegt. Das zerlegte Licht gelangt nun auf einen zweiten Hohlspiegel, von dem aus es auf den Austrittsspalt gelenkt wird. Hinter dem Austrittsspalt befindet sich der Detektor, der das austretende Licht nach Wellenlänge und Intensität analysiert. Anstelle einer Kombination aus Spalt und Detektor wurde im

hier verwendeten Spektrometer ein flächenhafter CCD-Detektor verwendet. Die Ausgabe der Information in Form eines Spektrums erfolgt mit spezieller Software direkt auf einen angeschlossenen Computer.

Wichtiges Kriterium für eine optimale Empfindlichkeit des Gitterspektrometers ist eine volle Ausleuchtung des Gitters, um maximales Auflösungsvermögen zu erhalten. Dies bedeutet, dass die Spaltöffnung so optimiert werden muss, dass genügend Licht passieren kann und Beugungserscheinungen noch keinen gravierenden Einfluss auf die Messung haben.

Die Linienanzahl des Gitters muss zum Umfang des gewünschten Wellenlängenbereichs und zur gewünschten Auflösung passen. Der Austrittsspalt bzw. die Pixelgröße des CCD-Detektors muss an den Eintrittsspalt angepasst sein.

Bei gleicher Größe von Gitter oder Prisma hat ein Gitterspektrometer gegenüber einem Prismenspektrometer eine ca. zehnmal bessere Auflösung.

Für eine genauere Darlegung von Aufbau und Funktionsweise eines Spektrometers soll an dieser Stelle auf die Vielzahl an einschlägiger Literatur verwiesen werden, wie z. B. [126].

Um die im Rahmen dieser Arbeit benötigten vielfältigen Messungen zu ermöglichen und auch für spätere (z.B. zeitabhängige) Messungen möglichst flexibel zu bleiben, wurde kein vorgefertigtes Gerät verwendet, sondern ein spezielles Spektrometer aus Einzelkomponenten aufgebaut. Die hier gewählte Kombination aus einem luftgekühlten CCD Detektor Marconi CCD 30-11, DV 420-0E der Fa. Andor und einem Imaging Spektrographen MS 260iTM ¼ der Fa. Oriel Instruments, ermöglicht je nach eingesetztem Gittertyp die simultane Erfassung eines Wellenlängenbereichs von mehreren 100 nm und liefert im UV-Vis-Bereich zwischen 165 nm und 1050 nm äußerst zuverlässige Daten.

Der gewählte CCD Detektor besitzt eine Pixelanzahl von 1024 x 256 Pixeln, eine thermoelektrische Kühlung bis – 80°C und eine 95%igen Peak Quanteneffizienz. Die Quanteneffizienz gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein einfallendes Photon ein Photoelektron in der aktiven Pixelregion des CCD's auslöst. Die Luftkühlung bietet gegenüber der herkömmlichen Kühlung von CCD's mit flüssigem N₂ den Vorteil, dass man die Kühltemperatur frei wählen kann. Das ist deshalb so wichtig, weil die Quanteneffizienz eines CCD Detektors wesentlich von der Temperatur abhängt, besonders im VIS und nahen IR-Bereich. Um für den in dieser Arbeit benötigten

Wellenlängenbereich eine optimale CCD-Performance zu erreichen, wurde das CCD bei - 20°C betrieben.

Der MS 260_iTM ¼ m Imaging Spektrograph verfügt über einen computerkontrollierten Gitterwechsel und einen eingebauten Shutter. Als Gitter wurden zwei verschiedene Gittertypen ausgewählt. Das erste Gitter besitzt 1200 Linien/mm, 250 nm Blaze¹ und kann einen Spektralbereich von 80 nm gleichzeitig mit einer maximal möglichen Auflösung von 0,08 nm erfassen. Das zweite Gitter verfügt über 150 Linien/mm, 300 nm Blaze und kann einen sehr viel größeren Wellenlängenbereich von 700 nm parallel erfassen. Die maximale mögliche Auflösung beträgt immerhin noch 0,7 nm.

Die Wahl dieser speziellen Gitter ermöglicht es einerseits, einen großen Bereich des interessierenden UV-Vis-Spektrums gleichzeitig darzustellen und etwaige Veränderungen, z.B. durch den Einfluss von elektrischen Feldern instantan über den gesamten interessierenden Bandlückenbereich zu verfolgen. Andererseits können interessierende Wellenlängenbereiche innerhalb der Photonischen Bandlücke mit einer extrem hohen Auflösung von 0,08 nm untersucht werden, um z.B. Defektmodes zu lokalisieren.

Als Lichtquelle dient eine konvektionsgekühlte 10 – 100 W Universallichtquelle mit einer 75 W Xe-Bogenlampe, die ein völlig homogenes Spektrum im gewünschten UV-Vis-Wellenlängenbereich und darüber hinaus aufweist. Um jegliche Lichtverluste zu vermeiden, wurde das Licht mittels Lichtleitern von und zur Probenanordnung gelenkt.

Für die zu vermessenden Proben wurde im Arbeitskreis eine optische Bank konzipiert, auf der die Proben in einer Probenhalterung mit Hilfe eines Goniometerkopfes in allen drei Raumrichtungen frei verschiebbar gelagert sind. Zusätzlich ist die Probenhalterung kippbar und ermöglicht so winkelabhängige UV-Vis-Messungen mit einem Einfallswinkel des Lichts von 0° bis zu 90° senkrecht zur Probenanordnung. Die gesamte Messanordnung ist in Abbildung 32 dargestellt.

Das Messprinzip funktioniert folgendermaßen: zuerst wird die Hintergrundstrahlung bei geschlossener Shutterstellung des Spektrographen aufgenommen, danach eine Referenzmessung der Probenträger durchgeführt. Beide Messungen werden anschließend programmintern von der eigentlichen Messung subtrahiert, sodass

¹ Mit Blaze wird die Wellenlänge bezeichnet, für die das Gitter einen Effektivitätspeak aufweist.

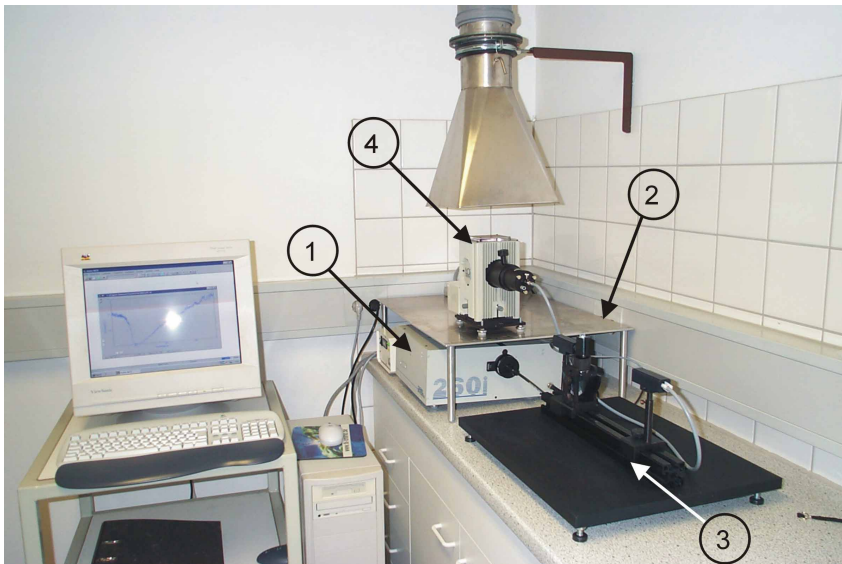


Abb. 32: Die verwendete Messapparatur besteht aus einem MS 260i™ Spektrometer (1) mit angeschlossenem CCD-Detektor (2), der optischen Bank mit der Probenhalterung (3) und einer Xe-Lichtquelle (4). Die Messdaten werden direkt als Spektrum auf dem Computerbildschirm dargestellt.

gewährleistet ist, dass nur durch den Kristall verursachte Effekte im Spektrum zum Tragen kommen. Als Referenz dienen eine bzw. bei den mit Membranen präparierten Proben zwei gereinigte Duranglasträger.

Die vom CCD Detektor aufgenommenen Daten werden mit einer speziellen Software unmittelbar als entsprechende Absorptions-, Reflexions- oder Transmissionsdiagramme auf dem Computermonitor ausgegeben.

3.5.1.2 Art und Auswertung der vermessenen Spektren

Im Wesentlichen wurden in dieser Arbeit Transmissionsspektren aufgenommen. Dies hat folgenden Hintergrund: Photonische Bandlücken sind in Transmissionsspektren als Minima ("Dips") sowie in Reflexionsspektren als Maxima ("Peaks") erkennbar. Viele Forschungsgruppen vermessen vor allem Reflexionsspektren [61,68,69,71,74]. Reflexionsspektren haben jedoch den prinzipiellen Nachteil, dass bei der Messung Informationen vor allem aus der Oberfläche bzw. den höchstgelegenen Schichten

eines Photonischen Kristalls stammen. Die Qualität eines Photonischen Kristalls ist aber durch einen regelmäßigen, möglichst defektfreien Aufbau innerhalb des gesamten Kristallkörpers gegeben. In einer möglichen späteren Anwendung soll sich das Licht analog zum Fall einer Transmissionsmessung durch den gesamten Photonischen Kristall bewegen und nicht nur in oberflächennahen Schichten wie bei Reflexionsmessungen.

So können mit Reflexionsspektren keine Aussagen über die absolute Qualität der vermessenen Kristalle gegeben werden, sondern nur quantitative Aussagen über das Vorhandensein eines Bandlückenpeaks. Die Messdaten können lediglich in sog. "arbitrary units" und nicht in Absolutwerten angegeben werden. Dies bedeutet, nur die Lage einer Bandlücke, nicht aber ihre qualitätsbestimmende Ausprägung in % oder - im Falle einer vollständigen Bandlücke - die in der Theorie häufig als Qualitätsmerkmal für vollständige Bandlücken verwendete theoretische Bandbreite ($\text{gap}/\text{midgap ratio}$) $g_{\omega} = \Delta\omega / \omega_0$ (vgl. Kapitel 2.2, Gleichung (8)) sind aus Reflexionsmessungen bestimmbar. Außerdem spielen etwaige Rauigkeiten der Oberfläche, die eine unkalkulierbare Streuung des reflektierten Lichts bewirken, bei Reflexionsmessungen eine stark behindernde Rolle.

Dagegen liefern Transmissionsmessungen qualitative und quantitative Aussagen über den gesamten Photonischen Kristall, d.h. sowohl Lage als auch Ausdehnung der Bandlücke in Tiefe (T) und Halbwertsbreite (HWB) sind in absoluten Zahlen bestimmbar. Es wird durch den gesamten Probenkörper gemessen, d.h. über die Fehlordnung in allen Schichten hinweg, und nicht nur punktuell auf der Kristalloberfläche - wie im Falle einer Reflexionsmessung.

Wichtig zur Durchführung von Transmissionsmessungen ist, dass eine möglichst glatte und außerdem für den entsprechenden Lichtwellenlängenbereich (hier UV-Vis) durchlässige Unterlage für den Photonischen Kristall gefunden werden muss. In dieser Arbeit wurden in der optischen Werkstatt der Universität Essen angefertigte Duranglasträger als Probenträger verwendet.

Darüber hinaus muss der Photonische Kristall aus einem Material bestehen, welches zumindest bis zu einer gewissen Schichtdicke (hier typischerweise bis ca. 30 μm dicke Schichten) für Licht im sichtbaren Bereich gut durchlässig ist, um eine deutliche Abnahme der Transmission im Bereich des PBG zu zeigen. Dies war bei den hier verwendeten Polystyrolkugeln als Basisbausteine für die Photonischen Kristalle der Fall.

Ein Problem bei der Auswertung der Ergebnisse aus den hier durchgeführten Transmissionsmessungen besteht im Vergleich der Messungen an verschiedenen Proben, selbst wenn diese exakt dieselbe Schichtdicke besitzen. Einzelne Proben umfassen je nach Polystyrolkugelgröße (z.B. bei ein- und derselben Schichtdicke von 20 µm) zwischen 20 Kugellagen (Kugeln mit ca. 1000 nm Durchmesser) und 70 Kugellagen (Kugeln mit ca. 300 nm Durchmesser). Da sich pro Kugellage der Defektanteil erhöht und damit die Qualität der Bandlücke verringert, ist es schwierig, Proben mit unterschiedlichen Polystyrolkugelgrößen quantitativ miteinander zu vergleichen.

Beim Vergleich der verschiedenen Präparationsverfahren treten ebenfalls Schwierigkeiten durch die vom jeweiligen Verfahren abhängigen unterschiedlichen Probendicken und ihren Einfluss auf die entsprechende Bandlücke auf. Die Lichtintensität und damit die Transmission nehmen in jedem Material nach dem Lambert-Beer-Bouguer Gesetz in folgender Weise ab:

$$I(x) = I(0) \cdot e^{-\alpha x} \quad (13)$$

mit:

I : Intensität nach Durchgang durch das Medium

$I(0)$: Anfangsintensität des Lichts

x : Wegstrecke durch das Medium (Schichtdicke)

α : Absorptionskoeffizient des Mediums

Dies muss in der Auswertung berücksichtigt werden. Außerdem sind besonders im Falle der Präparationsmethode der horizontalen Sedimentation innerhalb einer einzelnen Probe Schichtdickenunterschiede von 10 µm bis 40 µm zu beobachten (vgl. Kapitel 3.4).

Um diese Gegebenheiten bei der Auswertung der Messergebnisse entsprechend zu berücksichtigen, wurde folgendermaßen verfahren:

- An jeder einzelnen Probe wurden mehrfach und an verschiedenen Stellen Transmissionsmessungen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen.
- Neben den wichtigen absoluten Transmissionsmessungen, aus denen die rechnerischen Daten für die absoluten Werte der Ausdehnung der Bandlücken, d.h. ihre Halbwertsbreite, Lage und Tiefe bezogen wurden (vgl. Tabelle 2 im Anhang), wurden verschiedene geeignete Normierungen eingeführt, um Vergleiche zwischen Photonischen Kristallen mit

unterschiedlichen Kugelgrößen, Schichtdicken und Präparationsverfahren zu ermöglichen.

Um die Lage der Minima verschiedener Photonischer Kristalle unabhängig von Schichtdickeneinflüssen gut vergleichen zu können, wurde eine Normierung auf die Minima vorgenommen. Dabei wird der rechnerische Ansatz verfolgt, dass jedes Minimum den Stellenwert 0 im Spektrum einnimmt, jedes Maximum bei 100 liegt.

Um den Verlauf der Bandlücken verschiedener Proben neben der rechnerischen Auswertung der Originaldaten auch graphisch vergleichen zu können, wurde auf den Anfang der Messkurven normiert. Der graphische Vergleich unnormierter Messungen ist schwierig, da einige Proben nur eine maximale Transmission von 60%, andere wiederum von 90% aufweisen und aufgrund ihrer unterschiedlichen Lage im unnormierten Transmissionsdiagramm schwer zu vergleichen sind.

3.5.2 Messungen an Photonischen Kristallen aus reinem Polystyrol

Die Grundlage der hier untersuchten Photonischen Kristalle (PC's) bildet ein Gerüst aus Polystyrolkugeln. Zunächst wurden daher UV-Vis-Messungen an den aus reinen Polystyrolkugeln bestehenden Kristallen vorgenommen. So ist es möglich, einen Zusammenhang zwischen Bandlückenlage und PS-Kugelgröße herzustellen, der im Weiteren dafür genutzt werden soll, die Lage der Bandlücke (PBG) eines Photonischen Kristalls gezielt zu modifizieren.

Als erstes muss jedoch verifiziert werden, dass eventuell auftretende Minima im Transmissionsspektrum der hergestellten Proben wirklich auf die Bandlücken eines Photonischen Kristall zurückzuführen sind und nicht etwa auf Eigenschaften der Substanz Styrol oder Polystyrol als solcher. Zu diesem Zweck wurden Transmissionsmessungen an flüssigem Styrol und ungeordnetem, festem Polystyrol bei Raumtemperatur durchgeführt. Diese Messungen weisen jeweils unterhalb von 300 nm ein charakteristisches Minimum (Dip) im Transmissionsspektrum auf, das durch $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge verursacht wird.¹

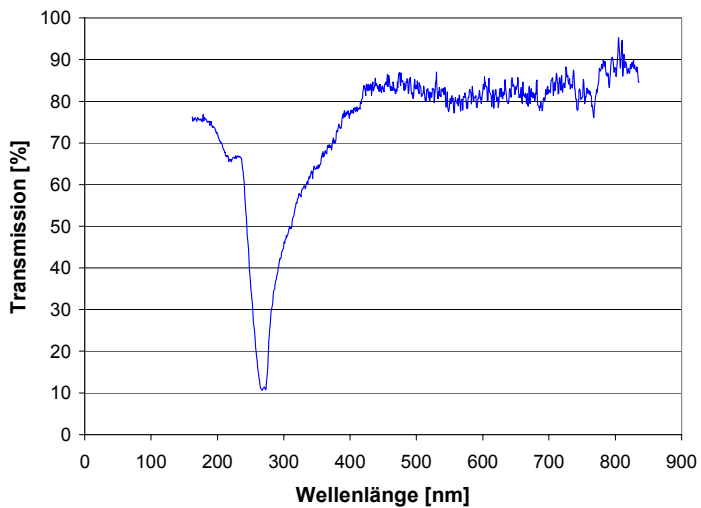


Abb. 33: Transmissionsspektrum von festem ungeordnetem Polystyrol. Zwischen 250 und 300 nm erkennt man ein durch $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge verursachtes charakteristisches Minimum im Spektrum.

¹ Dabei handelt es sich um die sich überlagernden Übergänge der α - und β -Bande des Styrols bei 282 bzw. 244 nm [127]. Die p-Bande ist in diesem Fall symmetrieverboten.

Alle davon verschiedenen im gleichen Transmissionsspektrenbereich auftretenden Minima bei Kristallen aus geordneten Polystyrolkugeln sind demnach den Eigenschaften eines Photonischen Kristalls, d. h. Bandlücken zuzuschreiben.

In Abbildung 34 sind Transmissionsspektren einiger, aus Polystyrolkugeln mit Durchmessern d zwischen $d = 240$ nm und $d = 740$ nm bestehenden Photonischer Kristalle aufgetragen. Die Messungen sind auf den Anfang und das Minimum der Bandlücken (PBG) normiert, um einen besseren Vergleich der Bandlückenlage zu ermöglichen. Die exakten Werte für alle Minimalagen (M), Transmissionstiefen (T) und Halbwertsbreiten (HWB) der vermessenen PC's können der Tabelle 2 im Anhang entnommen werden.

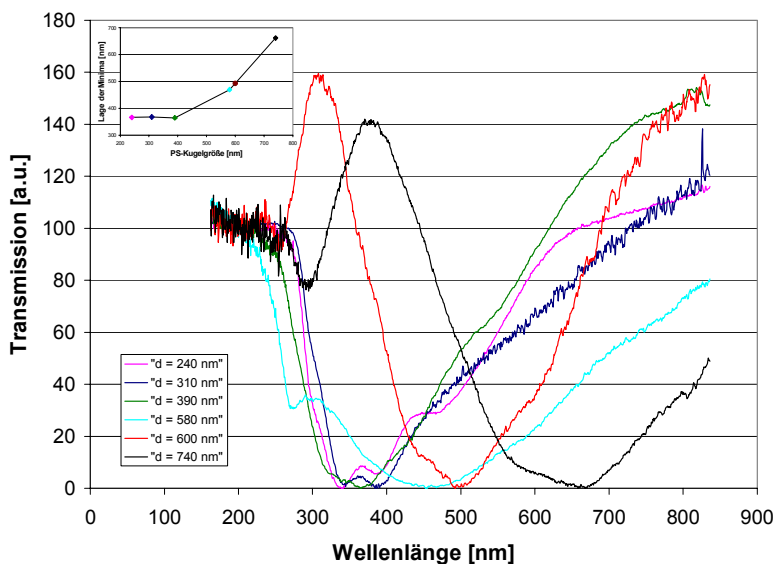


Abb. 34: Auf den Anfang und das Minimum normierte Transmissionsspektren Photonischer Kristalle aus PS-Kugeln mit unterschiedlichen Kugelgrößen zwischen 240 nm und 740 nm. Die Verschiebung der Minima zu höheren Wellenlängen mit wachsender Kugelgröße ist deutlich zu erkennen. Das PBG liegt zwischen 340 nm und 660 nm. Im Inset ist die Trendlinie der Minimalage in Abhängigkeit von der Kugelgröße dargestellt.

Mit zunehmender Kugelgröße verschieben sich die Bandlücken zu höheren Wellenlängen, d.h. niedrigeren Frequenzen hin (im Beispiel von 340 nm zu 660 nm). Die Bandlückenminima liegen dabei reproduzierbar in der Größenordnung der

Kugeldurchmesser, d. h. des Gitterabstandes a des Photonischen Kristalls. Es ist also möglich, durch gezielte Synthese einer bestimmten PS-Kugelgröße die spätere Bandlückenlage des betreffenden PC's im Voraus festzulegen.

Um qualitative Aussagen über die Ausdehnung der gemessenen Bandlücken machen zu können, müssen zunächst die für die Bandlücke relevanten, in der Literatur verwendeten Parameter eines Transmissionsspektrums eingeführt werden [16]. Dabei handelt es sich zum einen um die sog. "gap width" einer solchen Bandlücke (Gap), auch Halbwertsbreite (HWB) genannt. Wichtig sind außerdem die Transmission in % in der Mitte der Bandlücke ("Gapcenter") und am Durchlassbereich, dem sog. "passband". Deren Differenz gibt die Tiefe der Bandlücke T in % an.

Das Verhältnis zwischen dem höchsten Transmissions-Pass-Band und dem stärksten Abfall im Stop-Band (also dem Minimum der Bandlücke) ist ein Maß für die Güte des erzeugten Photonischen Kristalls.

Viele Theoretiker geben die Güte der theoretisch berechneten vollständigen Photonischen Bandlücken mit der sog. gap-midgap ratio oder theoretischen

Bandbreite $g_w = \frac{\Delta\omega}{\omega_0}$ an (vgl. Kapitel 2.2 und 5.3.1.2), wobei es sich bei ω_0 um die

Frequenz in der Gapmitte und bei $\Delta\omega$ um die Gapbreite handelt. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die theoretischen Bandlücken senkrechte, auf den Transmissionswert 0% abfallende Flanken besitzen, während man bei realen Kristallen nur Halbwertsbreiten als Werte für $\Delta\omega$ einsetzen könnte. Da die Transmission bei den Messungen auch nicht bis auf 0% zurück geht, es sich also nicht um vollständige Bandlücken handelt, ist die Angabe eines Wertes g_w für die hier bestimmten Bandlücken nicht sinnvoll.

Die in dieser Arbeit vermessenen Bandlücken besitzen große, technisch gut verwertbare Halbwertsbreiten typischerweise zwischen 90 nm und 300 nm (vgl. Tabelle 2 im Anhang). Die Bandlückenflanken verlaufen mit zunehmender Kugelgröße flacher, was auf eine höhere Fehlordnung und dadurch eine Verschmierung des Bandgaps bei größeren Kugelgrößen zurückzuführen ist.

Die Fehlordnung in einem selbstorganisierten Kristall wird verursacht durch Stapelfehler, Leerstellen und Risse. So besitzt z.B. der hier verwendete PS-Kristall hauptsächlich ein fcc-Gitter, kann aber, da die Energiedifferenz zur Bildung eines hcp-Gittertyps nicht sehr hoch ist, auch hcp-Gitteranteile aufweisen, was schnell zu

einer Fülle von Gitterfehlern führen kann [128,129]. Fehlordnung jeglicher Art führt zu exponentiellem Lichtabfall mit Zunahme der Schichtdicke, sowohl in der Bandlücke als auch in den Pass-Bändern, d.h. das Gap wird breiter und die Transmission im Pass-Band geringer. Das Gap verschmiert also durch die bei Fehlordnung entstehenden, stark lokalisierten sog. "photonic bandtail states" [16]. Die höhere Fehlordnung beruht zum großen Teil auf den bei größeren Kugelgrößen oberhalb von 500 nm Durchmesser oftmals auftretenden höheren Anteil an unterschiedlichen, z.T. kleineren oder größeren Kugeln (vgl. Kap.3.2.1).

Zusätzlich sind weitere kugelgrößenabhängige Effekte zu beobachten. Bei Kugelgrößen oberhalb von ca. 500 nm (Abbildung 35) ist ein zweites Minimum zu beobachten, welches im Wellenlängenbereich unterhalb des photonischen Minimums zwischen 200 nm und 300 nm auftritt. Seine Lage stimmt überein mit der Lage des Minimums, welches durch $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge entsteht und bei Messungen an flüssigem Styrol bzw. festem Polystyrol ebenfalls beobachtet werden kann (vgl. Abbildung 33). Dies bedeutet, dass mit zunehmender in einer PS-Kugel enthaltener PS-Menge die reinen Substanzeigenschaften des Styrols stärker ins Gewicht fallen.

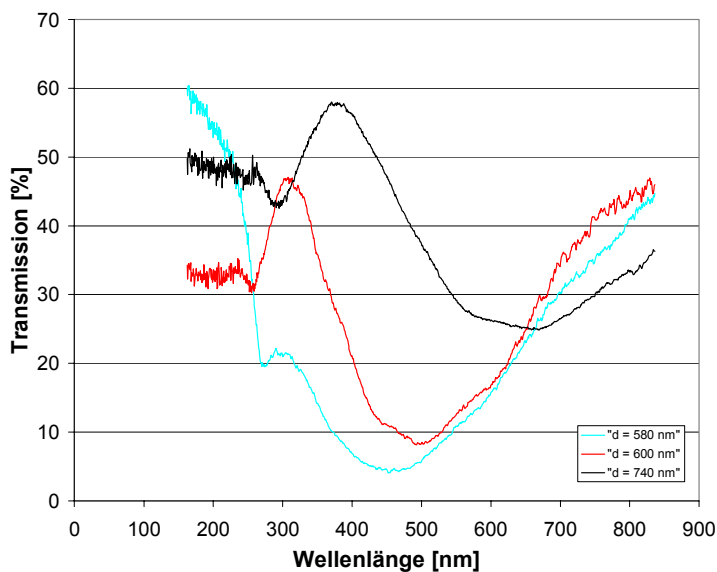


Abb. 35: Transmissionsspektren von Photonischen Kristallen mit PS-Kugelgrößen oberhalb von 500 nm. Man erkennt deutlich den zwischen 250 nm und 300 nm liegenden, durch $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge im Styrol verursachten zweiten Peak im Spektrum.

Zwei weitere Effekte betreffen die Photonischen Kristalle mit Kugelgrößen unterhalb von 350 nm (siehe Abbildung 36). Hier kommt es zum einen zur Ausbildung eines sogenannten Doppeldips innerhalb der Photonischen Bandlücke, d.h. das Hauptminimum ist in zwei kleinere Nebenminima, z.T. asymmetrisch, unterteilt. Darüber hinaus ist im Wellenlängenbereich oberhalb der ersten Photonischen Bandlücke zwischen 450 nm und 500 nm der Ansatz einer zweiten Photonischen Bandlücke zu beobachten.

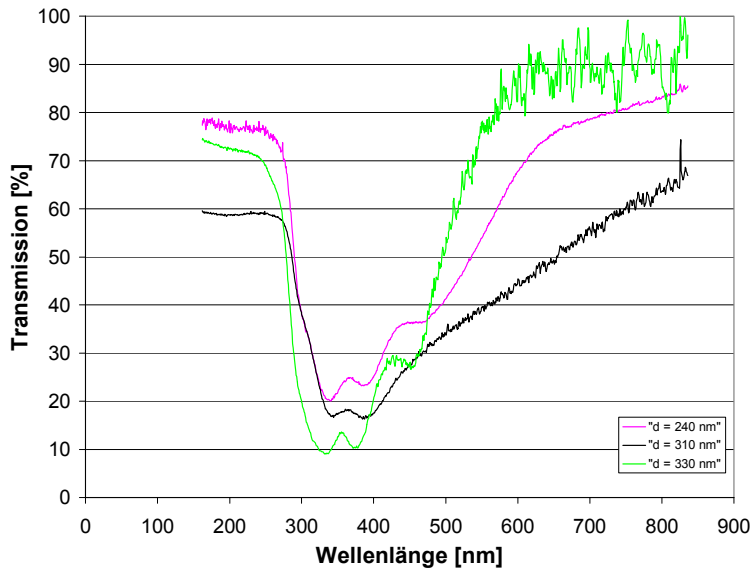


Abb. 36: Transmissionsspektren Photonischer Kristalle mit Kugelgrößen zwischen 240 nm und 330 nm. Die Photonische Bandlücke ist als sog. Doppeldip ausgebildet. Der Ansatz einer zweiten Photonischen Bandlücke ist oberhalb von 450 nm zu erkennen.

Das Phänomen der Ausprägung von Photonischen Bandlücken als Doppeldip ist innerhalb der bekannten Literatur bisher nicht aufgetreten. Es handelt sich um einen völlig neuartigen Effekt der in dieser Arbeitsgruppe hergestellten speziellen Photonischen Kristalle. Der Effekt ist schichtdickenabhängig. Er verschwindet mit zunehmender Schichtdicke und damit mit zunehmender Fehlordnung allmählich und verschmiert zu einem einzigen Gap. Als Ursache für diesen Effekt kann die starke Rauigkeit durch eine regelmäßige Wellung um 10 nm (vgl. Kapitel 3.2.1) der kleineren Kugelgrößen in Frage kommen. Die regelmäßige Oberflächenwellung führt

offenbar dazu, dass einfallendes Licht nicht einen Photonischen Kristall mit einer festen Gitterkonstante a erfährt (a ist gegeben durch den Abstand, d.h. den Durchmesser der PS-Kugeln), sondern einen Kristall mit einem "Schatten", der die Gitterkonstante $a \pm \frac{\Delta a}{2}$ aufweist. Dabei ist $\Delta a = a_1 - a_2$, wobei die Werte a_1 und a_2 durch den inneren und äußeren Rand der gewellten Kugeln gegeben sind.

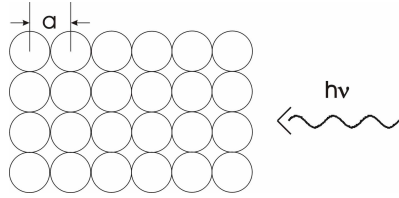


Abb. 37a: Eine ankommende Lichtwelle trifft auf einen idealen Photonischen Kristall aus PS-Kugeln mit dem Gitterabstand a .

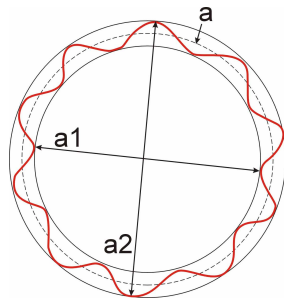


Abb. 37b: Eine Polystyrolkugel mit einer mittleren Gitterkonstante a und den beiden "Schattenkristall-Gitterkonstanten" a_1 und a_2 , gegeben durch die Oberflächenwellung der Kugel.

Der Abstand zwischen a_1 und a_2 für z.B. eine PS-Kugelcharge PA 230d des Kugeldurchmessers $a = 310 \text{ nm}$ beträgt $\Delta a = a_2 - a_1 = 10 \text{ nm}$ und nimmt damit einen Anteil an der Gesamtkugelgröße von ca. 3% ein.

Betrachtet man zwei Photonische Kristalle 1 und 2 gleicher Güte aus völlig monodispersen, glatten PS-Kugeln, deren Kugelgröße sich nur um 3% unterscheidet, würden sich zwei dicht zusammenliegende Bandlücken gleicher Güte für diese Photonischen Kristalle im Transmissionsspektrum ergeben. Im Falle der stark gewellten Kugeln kommt es nun zu dem Effekt, dass sich zwei eng zusammenliegende Minima zu einem Doppelminimum überlagern, dessen äußere

Konturen allein im Spektrum sichtbar werden. Die Überlagerung der Einzelminima zu einer Doppelbandlücke entspricht dabei nicht der Einhüllenden der Einzelkurven, sondern ist das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten, mit denen ein Photon, dessen Energie im Bereich der Einzelbandlücken 1 oder 2 liegt, von den Photonischen Kristallen 1 und 2 reflektiert wird. Dieser Sachverhalt kann am besten anhand eines Beispiels erklärt werden: Angenommen, an der Schnittstelle zweier gleichwertiger Einzelbandlücken werden vom ersten PC 80% der Photonen einer bestimmten Energie reflektiert, die restlichen durchgelassen. Von diesen 20% der ursprünglichen Photonen werden nochmals 80% vom zweiten PC reflektiert, es gibt also nur noch einen Restbetrag von 4% durchgelassener Photonen an der Schnittstelle.

Die Einzelbandlücken und die durch die Multiplikation der Einzelwahrscheinlichkeiten resultierende Doppelbandlücke sind in Abbildung 38 für den Idealfall zweier PC's gleicher Güte, d.h. gleichartiger Bandlückenausprägung dargestellt. Für die Darstellung der Einzelminima wurde dabei die Form von Parabeln gewählt, da sie im Transmissionsspektrum rein visuell Parabelform aufweisen.

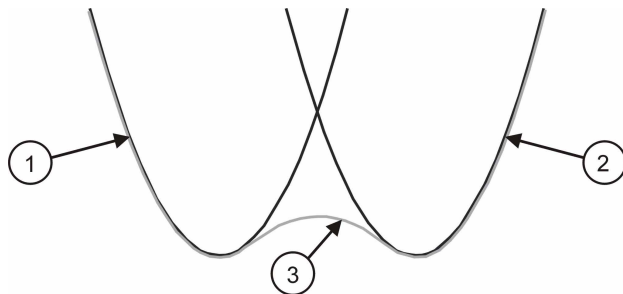


Abb. 38 Bandlücken (1) und (2) zweier Photonischer Kristalle gleicher Güte mit dicht zusammenliegenden Gitterabständen a_1 und a_2 . Die dritte Kurve gibt die Doppel-Bandlücke (3) eines effektiven Photonischen Kristalls mit einer Oberflächenwellung von $\Delta a = a_2 - a_1$ wieder. Sie ist durch das Produkt der Wahrscheinlichkeiten von Reflexion durch die einzelnen PC's 1 und 2 gegeben.

Im Realfall sind die Minima des Doppeldips häufig asymmetrisch, die Einzelbandlücken demnach nicht von gleicher Güte. Die Messung an der Kugelcharge mit der Kugelgröße von 330 nm aus Abbildung 36 kommt dem Idealfall einer gleichmäßigen Doppelbandlücke jedoch sehr nahe.

Mit zunehmender Schichtdicke und durch erhöhte Fehlordnung kommt es zu der bereits besprochenen Verschmierung der Bandlücke, sodass die Einzelminima ineinander verschwimmen. Das könnte der Grund sein, warum diese Nebenminima bisher noch nicht gemessen wurden.

Das Vorhandensein einer Doppelbandlücke führt auch zu Konsequenzen für einen etwaigen Defekteinbau in den betreffenden Photonischen Kristall. Gelingt es, zwei Defekte in den Kristall so einzubauen, dass ihre Lage mit der Lage der Einzelminima übereinstimmt, ergibt sich für Photonen, die sich in einem der beiden Defektzustände befinden, die Möglichkeit, sich durch geringe Energieabgabe oder -aufnahme von einem Defekt zum anderen zu bewegen. Dies wiederum hat Auswirkungen auf Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und Verweilzeiten der betreffenden Photonen im Photonischen Kristall.

Um die das Doppelminimum betreffenden Phänomene rechnerisch erfassen zu können, müssen aufwendige theoretische Berechnungen solcher "Wellenrandkugeln" durchgeführt werden. Dies geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, stellt jedoch den Anfang eines sich hieraus ergebenden Forschungsfeldes dar.

Der zweite Effekt bei kleinen Kugelgrößen zwischen 240 nm und 350 nm betrifft das Öffnen eines zweiten, kleineren Gaps zwischen 450 nm und 500 nm. Er ist ebenfalls in Abbildung 36 zu erkennen. Auch dieses Gap verschiebt sich analog zu der ersten Bandlücke mit steigender Kugelgröße zu höheren Wellenlängenwerten.

Dieses Minimum tritt nicht bei allen Probenchargen kleiner Kugelgrößen auf, es ist zudem - je nach Probe - mehr oder weniger stark ausgeprägt. Hierbei handelt es sich offensichtlich um ein zweites kleineres photonisches Bandgap, welches sich stark abhängig von Einfallswinkel des Lichts zur Kristallordnungsrichtung hin schließt und öffnet. Bandlücken, die ein solches Verhalten zeigen, heißen Pseudogaps. Das Vorliegen eines Pseudogaps erklärt zum einen die geringe Ausbildung in der Tiefe dieser neuen Bandlücke (im Vergleich zum eigentlichen Bandgap) und zum anderen, dass es manchmal nicht zu sehen ist. Je nach Fehlordnungsgrad durch Defektstellen oder bei nicht optimaler Ausrichtung der Kugellagen senkrecht zum Lichteinfallswinkel ist dieses Gap dann kleiner oder sogar ganz im Hintergrund verschwunden.

Die Lage der beiden Gaps zueinander, das erste photonische Gap bei niedriger Wellenlänge (d.h. höherer Frequenz und damit höherer Ordnung) und das zweite kleinere bei höherer Wellenlänge (d.h. niedrigerer Frequenz und daher niedrigerer

Ordnung) bedeutet, dass das erste Gap ein Gap höherer Ordnung als das zweite Gap ist. In der Literatur wird die Ordnung der Bandlücken in Abhängigkeit von der Frequenz in aufsteigender Richtung angegeben (siehe Kapitel 2.2). Lt. Literatur (Berechnungen für inverse Opale) wird theoretisch bei dreidimensionalen Photonischen Kristallen vom fcc-Gittertyp ein vollständiges PBG erst zwischen Bändern der 8. und 9. Ordnung erwartet. Darunter befinden sich lediglich mehr oder weniger stark ausgeprägte sog. "Pseudogaps", die abhängig vom Einfallswinkel des Lichts verschwinden [42,90,130]. Allerdings wird theoretisch erwartet, dass die vollständigeren Bandlücken höherer Ordnung wegen der hohen Fehlordnungen in dreidimensionalen Kristallen gar nicht zugänglich sind [90]. Dies kann mit den hier vorgestellten Messungen z.T. widerlegt werden und weist auf den hohen Ordnungsgrad der hier hergestellten Photonischen Kristalle hin.

Die theoretische Erklärung ist ansonsten konform mit den Messergebnissen, bei denen ebenfalls ein kleines z.T. verschwindendes "Pseudogap" bei kleineren Frequenzen und eine große Bandlücke höherer Ordnung bei größeren Frequenzen auftritt. Es ist anhand der Spektren sofort zu erkennen, dass diese große Bandlücke nicht vollständig ist, da die Transmission in keinem Fall auf 0% zurück geht. Wie stark das Pseudogapverhalten dieser Bandlücke ist und welche Konsequenzen sich daraus für mögliche Anwendungen ergeben, wird in Kapitel 3.5.6 anhand von winkelabhängigen Messungen untersucht werden.

Die erhaltenen Messergebnisse zu den Bandlücken Photonischer Kristalle aus PS-Kugeln können mit den Einzelergebnissen zu ähnlichen Systemen aus der Literatur verglichen werden [15-17]. Aus der Literatur sind folgende Transmissionsspektren mit Bandlücken Photonischer Kristalle aus PS-Systemen bekannt:

- PS mit einem Durchmesser von 310 nm \pm 2%: Bandlücke zwischen 650-700 nm [16]
- PS mit einem Durchmesser von 218 nm \pm 8nm: Bandlücke zwischen 510-550 nm [17]
- PS mit einem Durchmesser von 230 nm (52 Lagen = 12 μ m dicke Schicht): Bandlücke zwischen 580-620 nm [15], Verbreiterung des Gaps durch "organische Tinte" auf 550-680 nm

Alle diese Bandlücken liegen bei höheren Wellenlängenwerten als die hier vermessenen ersten großen Photonischen Bandlücken für Systeme mit Kugelgrößen

um die 300 nm. Sie stimmen aber mit den hier vorgestellten Messungen einer zweiten Pseudo-Bandlücke um 450 nm bis 500 nm gut überein (vgl. auch Tabelle 2 im Anhang).

In der Literatur werden die dort vermessenen Bandlücken ebenfalls als Pseudogaps interpretiert. Dies wird z.T. durch winkelabhängige Messungen untermauert, da diese Bandlücken mit Veränderung des Einfallswinkels kleiner werden [15,17].

3.5.3 Messungen an Photonischen Kristallen aus mit Clustern belegten Polystyrolkugeln

Analog zu den Messungen an Photonischen Kristallen aus unbelegten Polystyrolkugeln muss zunächst sichergestellt werden, dass etwaig auftretenden Minima in den Transmissionsspektren keine Eigenschaft der reinen Clustersubstanz, sondern des Photonischen Kristalls sind.

Dazu wurden zum Vergleich Transmissionsmessungen an gesputterten, stark fehlgeordneten Goldschichten durchgeführt, außerdem Messungen an Schichten aus reinen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Au₅₅-Clustern und Messungen an flüssigem und festem Triphenylphosphin (TPP), aus welchem die Ligandhülle des Au₅₅-Clusters besteht.

Einige Transmissionsmessungen an wasserlöslichen und wasserunlöslichen Au₅₅-Clustern sind im folgenden aufgezeigt:

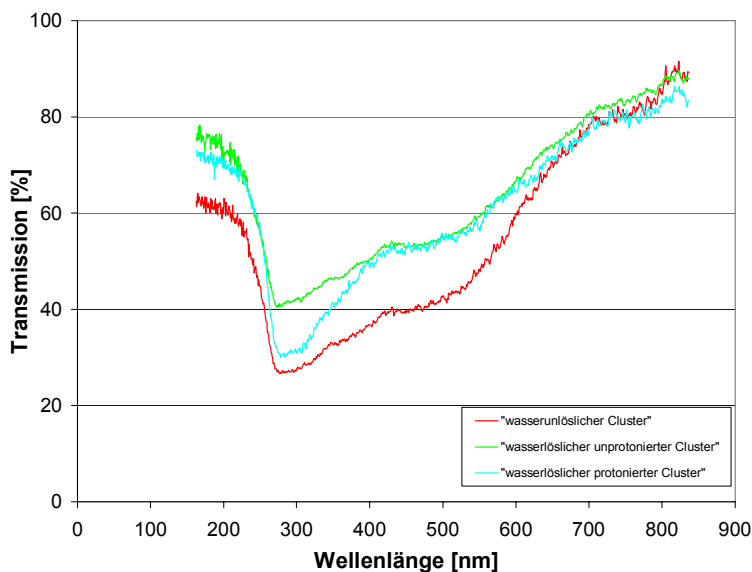


Abb. 39: Transmissionsspektren wasserunlöslicher und wasserlöslicher Au₅₅-Cluster. Zu erkennen ist das für Clustergrößen ≤ 2 nm typische, gleichmässig zum IR-Bereich hin ansteigende Transmissionsspektrum und ein Minimum um 280 nm, verursacht durch Elektronenübergänge in der Ligandhülle.

Man erkennt ein kleines, scharfes Minimum in der Transmission um 280 nm in einem ansonsten stetig vom UV- zum IR-Bereich hin ansteigenden Transmissionsspektrum. Dieser stetige Anstieg stimmt gut mit Literaturwerten für kleine Goldcluster überein [94,131]. Goldcluster mit Durchmessern über 2 nm zeigen in Absorptionsspektren bei Wellenlängen oberhalb von 500 nm einen sogenannten "Plasmonenpeak". (Dieser entspricht einem Dip im Transmissionsspektrum).

Der Plasmonenpeak wird durch kollektive Gitterschwingungen der freien (Leitungs-) Elektronen im Goldkern, den sogenannten Mie-Resonanzen, verursacht. Er tritt nur bei Clustergrößen oberhalb von 2 nm ausgeprägt auf oder bei kleineren Clustern, die Verunreinigungen durch größere Cluster oder Kolloide enthalten. [94]. Die Abwesenheit bzw. geringe Ausprägung eines Plasmonenpeaks ist daher ein Qualitätsmerkmal der hier synthetisierten Au₅₅-Clusterchargen. Sie zeigt an, dass die Clusterchargen fast ausschließlich Cluster um 2 nm Größe und nur geringe Verunreinigung durch größere Aggregate enthalten.

Der Dip bei 280 nm in den Goldclusterspektren ist durch Plasmonenresonanz nicht erklärbar. Messungen an festem und flüssigem Triphenylphosphin, welches die Ligandhülle der Cluster bildet, zeigen jedoch an der gleichen Stelle im Spektrum ein deutlich stärker ausgeprägtes Minimum.

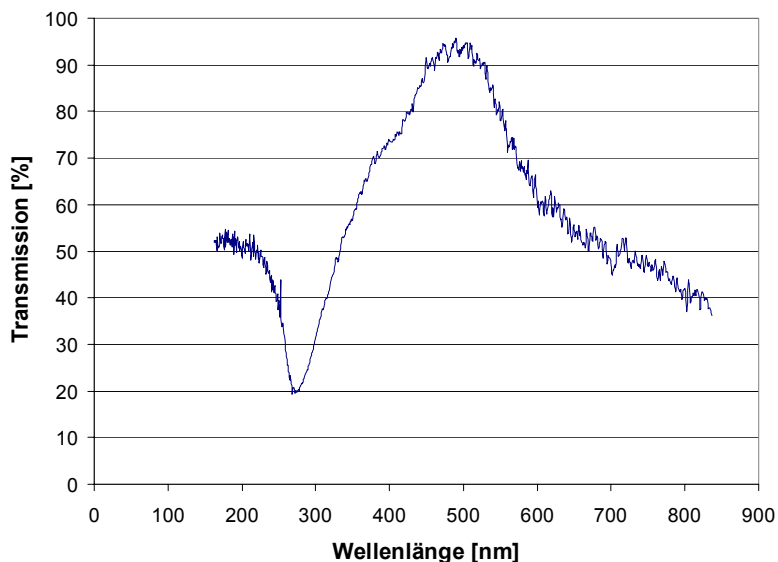


Abb. 40: Transmissionsspektroskopische Messung an Triphenylphosphin (TPP), aus welchem die Ligandhülle der Au₅₅-Cluster besteht.

Dieses Minimum in den Goldclusterspektren um 280 nm wird durch $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge des Phenyls in der Ligandhülle der Goldcluster verursacht (zu den $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen vgl. auch Kapitel 3.5.2 und [127]).

Die Belegung der Polystyrolkugeln mit Goldnanoclustern erfolgte in der Absicht, die Bandlücke der ursprünglichen Photonischen Kristalle aus reinem Polystyrol erhalten zu können und ihnen zusätzlich noch die Eigenschaften der aufgetragenen Au₅₅-Cluster aufzuprägen, nämlich als Basis für Tunnelstrecken für Elektronen zu dienen. Letzteres, d.h. eine ausreichende Anlagerung von Clustern zur Ausbildung ununterbrochener, vielfacher Tunnelstrecken ist für weite Bereiche des Kristalls gelungen, wie die TEM-Aufnahmen aus Kapitel 3.2 belegen.

Die Transmissionsmessungen an den Photonischen Kristallen aus mit Clustern belegten PS-Kugeln zeigen darüber hinaus, dass es generell – unabhängig von der Kugelgröße der PS-Kugeln – gelungen ist, das Bandlückenverhalten in Verlauf und Lage der Photonischen Kristalle aus reinem Polystyrol zu erhalten. In Abbildung 41 sind zum Vergleich Transmissionsspektren Photonischer Kristalle aus Polystyrol und aus mit Clustern belegtem Polystyrol gleicher Kugelgröße anhand von Beispielen mit kleinem, mittlerem und großem Kugeldurchmesser aufgetragen.

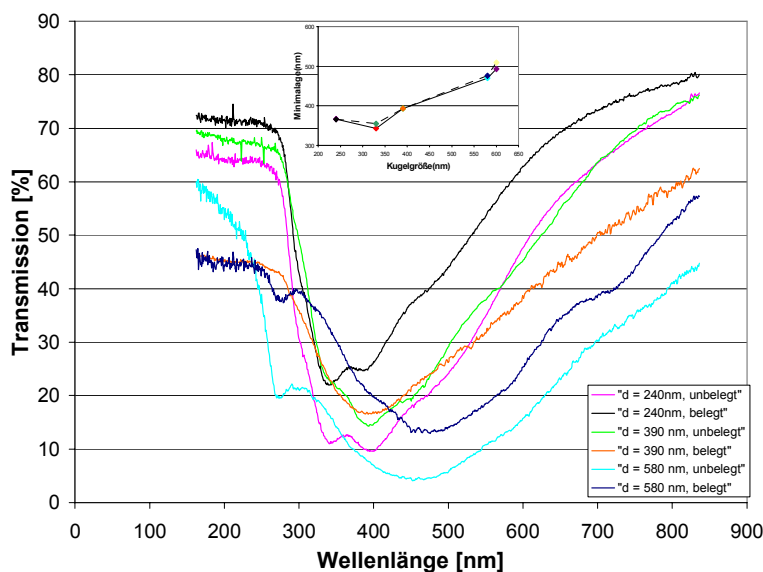


Abb. 41: Transmissionsspektren Photonischer Kristalle aus Polystyrol und aus mit Clustern belegtem Polystyrol gleicher Kugelgröße. Aufgetragen sind Beispiele kleiner, mittlerer und großer Kugelgröße. Im Inset sind die Kurvenverläufe der Minimalagen der PC's aus belegten und unbelegten Kugeln dargestellt.

Die Tiefe der photonischen Bandgaps ist zwar durch die Belegung mit Clustern reduziert worden, aber sowohl die eigentliche Photonische Bandlücke als auch das bei den großen Kugelgrößen durch $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge im Polystyrol verursachte Gap unterhalb 300 nm ist erhalten geblieben. Das durch die Ligandhülle der Cluster verursachte, in den reinen Clusterspektren sichtbare Gap verschwindet dabei im Polystyrolminimum bzw. in der linken Bandlückenkante.

Dieses Ergebnis ist äußerst positiv und erfüllt alle an das System gestellten Erwartungen. Zum ersten Mal ist es gelungen, an einem Photonischen Kristall gleichzeitig durch chemische Maßschneiderung (über die Größenvariation der Polystyrolkugeln) photonische Bandlückenlagen im Voraus festzulegen und außerdem durch die Belegung mit Clustern die Möglichkeit einer zweiten elektronischen Bandlücke innerhalb eines Systems zu postulieren, ohne die vorherige Photonische Bandlücke auszulöschen.

Da die Belegung der PS-Kugeln mit Au₅₅-Clustern auf zwei verschiedene Arten erfolgte, zum einen durch Vorlage von Clustern und zum anderen durch Vorlage von Polystyrol (vgl. Kapitel 3.1.4.3), musste anhand von Transmissionsmessungen verifiziert werden, inwieweit sich aufgrund dieser unterschiedlichen Belegungsverfahren Konsequenzen für die Bandlückenausbildung der zugehörigen Photonischen Kristalle ergeben.

In Abbildung 42 sind beispielhaft zwei Transmissionsmessungen an Photonischen Kristallen aus mit Au₅₅-Clustern der gleichen Au₅₅-Clustercharge belegten PS-Kugeln der gleichen Kugelcharge PA 270b, Kugeldurchmesser 240 nm, aufgetragen. Die Belegung der Kugeln erfolgte bei einem Kristall durch Vorlage von PS-Lösung und Zugabe von Cluster, beim zweiten Kristall wurde Cluster vorgelegt und PS-Lösung zugegeben. Der Kurvenverlauf ist völlig identisch, beide Proben zeigen den für kleine Kugeln charakteristischen Doppeldip zwischen 300 nm und 400 nm. Die Probe, bei der Cluster vorgelegt wurde, zeigt im Vergleich zur anderen Probe eine etwas geringer ausgeprägte Bandlücke. Dies liegt aber an den leicht unterschiedlichen Probenschichtdicken und nicht etwa an der Belegungsart.

Auch in anderen Messungen zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede in den Bandlückenspektren bezüglich der Belegungsart. Dieses Ergebnis ist konform zu den Ergebnissen aus TEM-Messungen, die ähnliche Belegungsdichten bei den

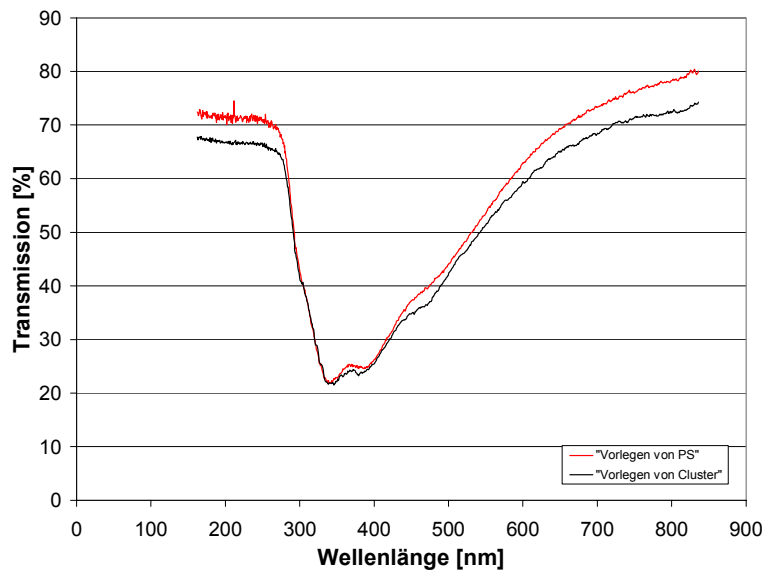


Abb. 42: UV-Vis-Spektren zweier Photonischer Kristalle aus mit Clustern belegten Polystyrolkugeln der Kugelcharge PA 270b mit der Kugelgröße 240 nm. Beim einen Kristall wurde PA 270b vorgelegt, beim anderen Kristall Cluster.

Belegungsarten aufweisen (vgl. auch Kapitel 3.2.1).

Durch die Belegung mit Clustern hat sich die Tiefe der Photonischen Bandlücke im Vergleich zu derjenigen reiner PS-Systeme reduziert. In Kapitel 3.5.8 soll untersucht werden, ob es durch Reinigungsverfahren gelungen ist, die Bandlücken der mit Cluster belegten Kristalle noch zu vertiefen, um einen möglichst geringen Qualitätsunterschied zwischen unbelegten und belegten Kristallen zu erzielen.

3.5.4 Messungen an Photonischen Kristallen mit eingebauten Komplexen

Während der Synthese wurden in das Innere einiger PS-Kugelchargen mit Kugelgrößen zwischen 450 nm und 560 nm Eisenanteile eingelagert. Dabei handelte es sich um die Eisenkomplexe $(\text{HOCC}_5\text{H}_4)\text{FeC}_5\text{H}_5$ der Ferrocencarbonsäure und $(\text{HOCC}_5\text{H}_4)_2\text{Fe}$ der Ferrocendicarbonsäure. Die Komplexe wurden, bezogen auf den Styroleinsatz, im Falle der Ferrocencarbonsäure mit einem Massenanteil von max. 0,25% und im Falle der Ferrocendicarbonsäure mit einem Anteil von max. 0,5% eingesetzt.

Da über einen derartigen Metalleinbau in aus PS-Kugeln bestehenden Photonischen Kristallen bislang nichts bekannt ist, sollte anhand von Transmissionsmessungen untersucht werden, inwieweit der Einbau der vorgenannten Eisenverbindungen Auswirkungen auf Qualität und Lage der Bandlücke hat. Der eingelagerte Metallanteil könnte zu Veränderungen des Brechungsindex der PS-Kugeln im Vergleich zu reinen PS-Kugeln und damit zu Veränderungen der Bandlückengüte führen.

In Abbildung 43 sind zwei Transmissionsmessungen Photonischer Kristalle aus eisenkomplexhaltigen PS-Partikeln mit den Kugelgrößen 450 nm bzw. 560 nm zusammen mit zwei Transmissionsmessungen an Photonischen Kristallen aus reinen PS-Systemen vergleichbarer Kugelgrößen von 460 nm bzw. 580 nm aufgetragen.

Diese eisenhaltigen Systeme zeigen, analog zu den Photonischen Kristallen ohne eingebaute Metallanteile, stark ausgeprägte Bandlücken. Ihre Bandlückenlage ist jedoch jeweils gegenüber der Bandlücke des reinen PS-Systems vergleichbaren Kugeldurchmessers verschoben. Die Bandlücken der untersuchten Eisenkomplexsysteme liegen in beiden Fällen unabhängig von der jeweiligen Kugelgröße an der gleichen Stelle um ca. 400 nm.

Der Einbau von Eisenkomplexen beeinflusst demnach eine mögliche Bandlückenausprägung nicht negativ, sondern führt zu ähnlich guter Qualität wie bei Systemen ohne diese Eisenkomplexe. Leider führte der Einbau von Metallanteilen und die damit verbundene Änderung des Brechungsindex nicht zu einer Vertiefung der Bandlücke in den Transmissionsspektren. Der Befund, dass die Bandlückenlage der Photonischen Kristalle mit Komplexsystemen sich hier als nicht signifikant abhängig vom Gitterabstand, d.h. der Kugelgröße erweist, muss durch weitere systematische Synthesen und Messungen an den gleichen Komplexsystemen mit anderen Kugelgrößen verifiziert werden, da die untersuchten Kugelgrößen mit einer Differenz von 110 nm relativ dicht zusammen lagen.

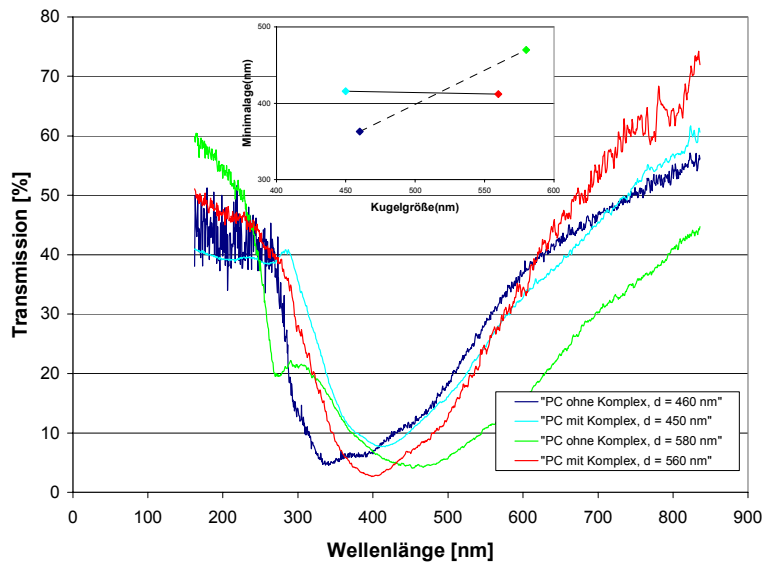


Abb. 43: Photonische Kristalle mit und ohne Komplexanteilen vergleichbarer Gitterabstände bzw. Kugeldurchmesser d . Alle Kristalle zeigen ausgeprägte Bandlücken. Im Inset sind als Trendlinien für Kristalle mit und ohne Komplexe die Minimalagen in Abhängigkeit von der Kugelgröße dargestellt.

3.5.5 Messungen in äußeren elektrischen Störfeldern

Da das künftige Einsatzgebiet der Photonischen Kristalle im Bereich von elektrischen und optischen Bauelementen liegt und z.T. die heutige Mikroelektronik ergänzen oder sogar ersetzen soll, ist es wichtig, ihr Verhalten unter dem Einfluss elektrischer Störfelder, verursacht durch umgebende Bauteile, zu untersuchen. Es stellt sich die Frage, inwieweit sich die Bandlücke Photonischer Kristalle in solchen Feldern in Form oder Größe verändert.

Zu diesem Zweck wurden die Kristalle während Transmissionsmessungen elektrischen Gleich- und Wechselstörfeldern geringer Feldstärke E (bis zu $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ V/m}$) ausgesetzt. Parallel zum einfallenden Licht wurde zu beiden Seiten des Photonischen Kristalls ein aus Kupferfolie bestehender Plattenkondensator (mit einer Fläche $A = 45 \text{ mm}^2$, einem Abstand $d = 12,5 \text{ mm}$, d.h. mit einer Kapazität von $C = \epsilon_0 \cdot A / d = 3,08 \cdot 10^{-14} \text{ F}$) angebracht.

Die Transmissionsmessungen erfolgten sowohl bei einer an diesen Kondensator angelegten Gleichspannung (Spannungsbereich von 0-30 V) als auch bei einem angelegten elektrischen Wechselfeld (Frequenzbereich 1000 Hz – 10 MHz, Peak-Peak-Spannung 1 V).

Vermessen wurden Photonische Kristalle aus reinen PS-Kugeln, solche aus mit Au_{55} -Clustern beschichteten PS-Kugeln und Kristalle mit eingebauten Komplexen. Zusätzlich wurde der reine, kristallisierte Au_{55} -Cluster vermessen. Sämtliche Messungen zeigten keine Veränderung der Bandlücken in Form, Tiefe und Lage.

Eine Veränderung der Eigenschaften Photonischer Kristalle in externen Feldern ist jedoch nicht grundsätzlich von Nachteil. Eine völlig andere Aufgabe wäre es, Photonische Kristalle zu entwickeln, deren Bandlückenverhalten sich durch gezielt angelegte äußere elektrische oder magnetische Felder steuern lässt, um so eine Ankopplungsmöglichkeit zwischen elektronischen und optischen Bauelementen zu erhalten. Ein Ansatz hierfür ist der Einbau von Metallkomplexen während der Polystyrolsynthese, der bereits in Kapitel 3.5.4 angesprochen wurde. Forschungsergebnisse an anderen Systemen, wie an superparamagnetischen, Eisenoxid enthaltenen Kolloidsystemen in wässriger Lösung oder an mittels Templatsynthese hergestellten inversen Opale aus Magnetit weisen bereits auf eine prinzipielle Steuerungsmöglichkeit von Photonischen Bandlücken durch externe Felder hin [68,69].

3.5.6 Winkelabhängigkeit der Bandlücken

Photonische Kristalle können sowohl sogenannte Pseudobandlücken besitzen, welche sich in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Lichts schließen als auch vollständige winkelunabhängige Bandlücken.

Für dreidimensionale Photonische Kristalle aus inversen Opalen, die den hier behandelten PC's sehr ähnlich sind, werden vollständige Bandlücken erst oberhalb des 8. Bandes erwartet. Aufgrund der hohen Fehlordnung in solchen Photonischen Kristallen sollen sie jedoch experimentell gar nicht zugänglich sein (vgl. Kapitel 3.5.2). Der Fehl Ordnungsgrad in inversen Opalen ist identisch oder erhöht gegenüber dem der hier synthetisierten künstlichen Opale, da sämtliche Gitterfehler (wie Risse, Stapelfehler, Gitterfehlstellen) vom künstlichen Opal als Schablone des inversen Opals auf diesen übertragen werden. Zusätzlich kommen beim inversen Opal weitere Gitterfehler durch unregelmäßige Füllung, eingebrochene Bereiche etc. hinzu. Grundsätzlich sind aber auch bei den eigentlichen Opalen keine zugänglichen vollständigen Bandlücken zu erwarten.

Die bisher aus der Literatur bekannten Messungen zu auf PS-Basis beruhenden Photonischen Kristallen zeigen eine Bandlücke bei höheren Wellenlängenwerten als die überwiegende Anzahl der in dieser Arbeit vermessenen Bandlücken (vgl. Kapitel 3.5.2) [15-17,61,132]. In derselben Literatur konnte stets – soweit die Winkelabhängigkeit der dort vermessenen Bandlücken untersucht wurde – eine starke Winkelabhängigkeit festgestellt werden. Es handelt sich demnach um sog. Pseudogaps [17,61,132,133]. Dieselben Pseudogaps konnten im Rahmen dieser Arbeit mit Transmissionsmessungen ebenfalls nachgewiesen werden, zusätzlich jedoch weitere, wesentlich tiefer ausgeprägte, wenn auch nicht vollständige Bandlücken bei niedrigeren Wellenlängen (vgl. Kapitel 3.5.2).

Die Ergebnisse aus Untersuchungen zur Winkelabhängigkeit dieser Bandlücken sind wichtige Kriterien bezüglich des späteren industriellen Einsatzes der in dieser Arbeit hergestellten Photonischen Kristalle. Denn für technische Anwendungen ist eine geringe Winkelabhängigkeit der Bandlücke Photonischer Kristalle von großem Vorteil, da das Licht in diesem Fall nicht genau aus einer Richtung eingestrahlt werden muss, was die praktische Fertigung solcher Systeme enorm vereinfacht.

Beim Aufbau des UV-Vis Spektrometers wurde die optische Bank daher so konzipiert, dass der Probenhalter beweglich ist und winkelabhängige Messungen in einem Bereich von 0° bis zu 90° senkrecht zum Einfallslot ermöglicht. Die

Referenzmessungen durch die leeren Duranglasträger erfolgten bei gleicher Winkeleinstellung, da sich die Wegstrecke des Lichts durch den Glasträger ebenfalls winkelabhängig verändert.

Winkelabhängige Messungen wurden an Photonischen Kristalle aus reinem PS, aus mit Clustern belegtem PS und aus mit Eisenkomplexen versetztem PS durchgeführt. In Abbildung 44 und 45 sind als Beispiele die Ergebnisse der Messungen für Photonische Kristalle der Kugelcharge PA 230d mit einem PS-Kugeldurchmesser von 310 nm und der mit Au₅₅-Cluster belegten Kugelcharge PA 310aC(3)c mit einem Kugeldurchmesser von 330 nm aufgetragen. Sie stimmen qualitativ mit den Messergebnissen an allen anderen vermessenen Proben überein.

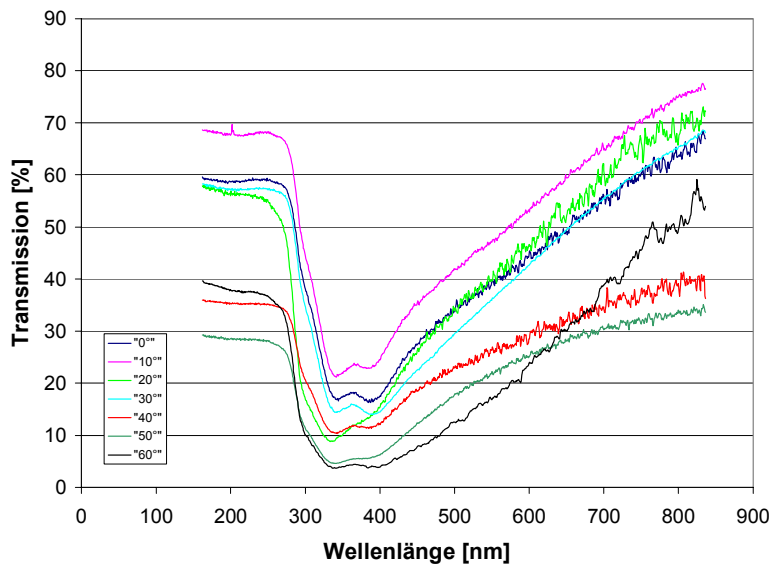


Abb. 44: Untersuchung der Winkelabhängigkeit der Bandlücke eines Photonischen Kristalls aus reinem Polystyrol mit einem Kugeldurchmesser von 310 nm

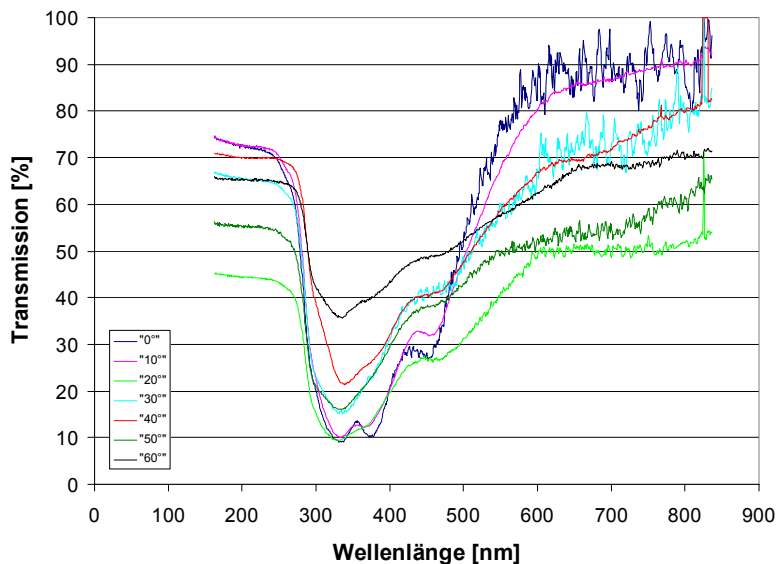


Abb. 45: Untersuchung der Winkelabhängigkeit eines Photonischen Kristalls aus mit Au_{55} -Cluster belegtem Polystyrol mit einem Kugeldurchmesser von 330 nm

Bis zu einem Einfallswinkel des Lichts von 40° verhalten sich die vermessenen Bandlücken nahezu winkelunabhängig. Im Falle der clusterbelegten Probe aus Abbildung 45, die neben der großen, doppelten Bandlücke um 350 nm noch eine zweite, kleinere bei 450 nm aufweist, ist darüber hinaus zu erkennen, dass sich die zweite Bandlücke wesentlich früher schließt als die erste. Bei einem Einfallswinkel des Lichtstrahls von 0° (Lichteinfall senkrecht zur Probe) ist zunächst sowohl das Doppelminimum als auch der Ansatz einer zweiten Bandlücke bei höherer Wellenlänge (und damit niedrigerer Frequenz, d.h. niedrigerer Ordnung), gut zu erkennen. Bei einem Einfallswinkel von 20° verschwindet die Bandlücke um 450 nm schon fast im Untergrund der großen Bandlücke, während das Doppelgap parallel dazu zu einem einzelnen Gap verschmiert.

Beim Vergleich der hier erhaltenen Ergebnisse mit Reflexionsmessergebnissen aus der Literatur [132] (entspr. Transmissionsergebnisse lagen nicht vor), stellt man fest, dass die Literaturergebnisse mit der zweiten, sich schnell schließenden Bandlücke um 450 nm übereinstimmen. Offensichtlich wurden dort lediglich die niederfrequenten

Pseudogaps niedriger Ordnung vermessen. Ein weiterer Grund für die in der Literatur dokumentierte starke Winkelabhängigkeit könnte sein, dass Reflexionsmessungen, bei denen im Prinzip reine Oberflächen vermessen werden, stark anfällig für lokale Unebenheiten der Probenoberfläche sind (vgl. Kapitel 3.5.1.2). Diese Unebenheiten werden, abhängig von der Präparationsmethode, durch unterschiedliche Schichtdicken an einzelnen Probenstellen bzw. Rauigkeiten durch Fehlstellen auf der Kristalloberfläche verursacht (vgl. Kapitel 3.4). Der einfallende Lichtstrahl zeigt in Abhängigkeit vom Einfallswinkel einen mehr oder weniger ausgeprägten elliptischen Fokus, wodurch bei den winkelabhängigen Messungen im Vergleich zu einem senkrechten Lichteinfall und rundem Lichtstrahlfokus jeweils unterschiedliche Oberflächenunebenheiten erfasst werden. Zusätzlich trifft der Lichtstrahl je nach Einfallswinkel auf eine unterschiedlich geneigte Projektionsfläche dieser Oberflächenunebenheiten. Diese Faktoren vergrößern Fehlordnungseffekte und können zu einem vorzeitigen Schließen der Bandlücke führen. Möglicherweise wurde in den zitierten Messergebnissen aber auch die Referenz nicht winkelabhängig vermessen. Dies führt zu einer Unterdrückung der vorhandenen Bandlücke in den Messergebnissen, wie Probemessungen zeigen, bei denen bei allen winkelabhängigen Messungen als Referenz ein und dieselbe Messung des leeren Glasträgers bei senkrechtem Lichteinfall verwendet wurde.

Die in dieser Arbeit vermessenen, bei niedrigerer Wellenlänge (d.h. höherer Ordnung) befindlichen Bandlücken sind weitgehend winkelunabhängig. Zusätzlich zeigen sie eine große Transmissionstiefe, in vielen Fällen über 60% (vgl. Anhang, Tabelle 2). Es handelt sich demnach um sehr große photonische Pseudogaps des zugehörigen Photonischen Kristalls, welche den Erwartungen an die Winkelunabhängigkeit eines vollständigen PBG schon relativ nahe kommen. Bei den bei größeren Wellenlängen, d.h. niedrigerer Ordnung befindlichen zweiten Gaps, welche an einigen Kristallen zusätzlich vermessen werden konnten und eine stärkere Winkelabhängigkeit aufweisen, handelt es sich um wesentlich kleinere Pseudogaps (Transmissionsabfälle unter 10%, wie im Anhang, Tabelle 2 nachzulesen), konform zu entsprechenden Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen. Dieses Resultat beweist die hohe Qualität und die geringe Fehlordnung der hier hergestellten Kristalle, die nicht nur fast vollständige Bandlücken aufweisen, sondern sogar Bandlücken mehrerer Ordnungen gleichzeitig in einem Kristall erkennen lassen.

3.5.7 Abhängigkeit der Bandlückenqualität von Präparationsmethode und Präparationstemperatur

Wie bereits ausführlich in Kapitel 3.4 dargelegt, sind im Verlauf dieser Arbeit verschiedene Präparationsmethoden zum Einsatz gekommen. Darüber hinaus wurde die Kristallisation der Photonischen Kristalle bei unterschiedlichen Präparationstemperaturen durchgeführt, um eine bestmögliche Ordnung im Kristall zu erzielen. Die angewendeten Präparationsmethoden bestanden aus der horizontalen Sedimentation, der vertikalen Trocknung, der Kapillarbeschichtung und der Membranpräparation.

Die Kristallisation erfolgte bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 70°C bei den Proben aus reinem Polystyrol und Polystyrol mit eingelagerten Komplexen bzw. zwischen Raumtemperatur und 50°C bei den mit Clustern belegten Proben. Die Temperaturobergrenze war jeweils durch den Punkt gegeben, an dem sich die Cluster bzw. das Polystyrol chemisch zu verändern beginnen.

Von den Präparationsmethoden haben sich die vertikale Trocknung, die Kapillarbeschichtung und die Membranpräparation als sehr geeignet erwiesen. Sie zeigen alle übereinstimmend gute Transmissionskurven mit tiefen, ausgeprägten Bandlücken mit einer Transmissionstiefe größtenteils zwischen 40% und 65%. Die Messungen an verschiedenen Probenstellen stimmen qualitativ überein, d.h. die Lage des Minimums und die Halbwertsbreite (HWB) bleiben konstant, während die Transmissionstiefe aufgrund unterschiedlich dicker Probenbereiche oder höherer Fehlordnung in einigen Fällen variieren kann. Bei den Präparationsmethoden der vertikalen und kapillaren Beschichtung existieren innerhalb einer Probe unterschiedlich dicke Probenbereiche, so dass an verschiedenen Probenstellen gemessen werden muss, um bestmögliche Transmission zu erzielen. Bei der Membranmethode ist die maximale Schichtdicke durch die Membrandicke vorgegeben (für die hier untersuchten Proben Schichtdicken bis zu maximal 20 µm), sodass über den gesamten Probenbereich die gleiche Anzahl von Kugellagen, abhängig von der Kugelgröße, homogen vorliegt. Da die Schicht insgesamt sehr dünn ist, kommt es allerdings häufig schon zu Interferenzerscheinungen, d.h. der Verlauf der Bandlücke ist von Schwingungen überlagert. Die Schwingungen werden durch Interferenz der an der Vorder- und Rückseite des Photonischen Kristalls als dünner, planparalleler Schicht reflektierter, sich überlagernder Lichtanteile hervorgerufen [134]. Diese sog. Weißlichtinterferenz wird industriell genutzt, um

Schichtdicken dünner Schichten zu bestimmen [135]. Die horizontale Präparationsmethode führt häufig zu so hohen Schichtdicken, dass Transmissionsmessungen unmöglich sind oder die Bandlücke sehr schwach ausgeprägt ist und die Bandkanten aufgrund der hohen Fehlordnung durch die vielen Schichtlagen stark verschmiert sind.

Reflexionsmessungen an diesen horizontalen Proben sind – abgesehen von der geringen Aussagekraft wegen fehlender absoluter Werte (vgl. Kapitel 3.5.1.2) – ebenfalls nicht möglich, da durch die unregelmäßige Oberfläche Vielfachreflexionen auftreten und die genaue Lage einer Bandlücke (bzw. die Lage des entsprechenden Reflexionspeaks) schlecht bestimmbar ist.

In Abbildung 46 sind zum Vergleich der Präparationsmethoden drei bei Raumtemperatur präparierte Photonische Kristalle aus reinem Polystyrol mit ein und derselben Kugelgröße (bzw. einem Gitterabstand) von 310 nm aufgetragen.

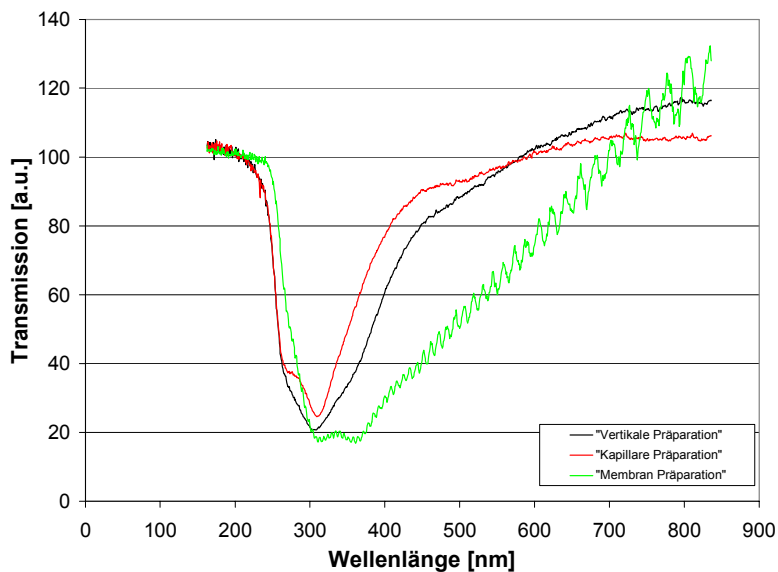


Abb. 46: Die Präparationsverfahren einer vertikalen und kapillaren Sedimentation sowie der Membranpräparation im Vergleich. Die Messergebnisse sind auf den Anfang normiert. Der Photonische Kristall besteht aus Polystyrol mit einer Kugelgröße von 310 nm. Alle Bandlücken sind sehr gut ausgeprägt mit Transmissionstiefen zwischen $T=63\%$ und $T=73\%$.

Dargestellt sind die Messergebnisse für kapillare, vertikale und Membranpräparation. Die horizontale Präparation führte in diesem Fall zu keinem verwertbaren Messergebnis. Zum besseren optischen Vergleich - unabhängig von den präparationsbedingten Schichtdickenunterschieden - wurden die Messergebnisse auf den Anfang normiert.

Die Bandlücken sind bei allen drei Verfahren gut ausgeprägt, die Transmissionstiefen liegen zwischen 63% und 73%. Bei den dünneren kapillaren und Membranschichten erkennt man sehr gut die Ansätze des Doppeldips, welcher bei der etwas dickeren Probe aus der vertikalen Sedimentation nicht mehr sichtbar ist.

Der Fehlordnungsgrad bei der Membranprobe und bei der vertikalen Probe ist in dem in der Abbildung 46 gewählten Beispiel gegenüber demjenigen der kapillaren Probe erhöht, was an dem weniger steilen Flankenabfall dieser beiden Proben zu erkennen ist. Dies ist jedoch zufällig, der Verlauf des Fehlordnungsgrades ist in anderen Fällen genau umgekehrt.

Bei den Untersuchungen zur Abhängigkeit des erzielbaren Ordnungsgrades – und damit der Bandlückenqualität – von der Präparationstemperatur wurden die Proben aus unbelegten Polystyrolkugeln einer Kugelcharge vertikal sowie kapillar präpariert und dann im Trockenofen bei Temperaturen zwischen 20°C und 70°C getrocknet, die mit Cluster belegten Proben bei Temperaturen zwischen 20°C und 50°C. Anschließend wurden sie mit dem UV-Vis-Spektrometer bzgl. ihrer Transmission vermessen.

Als Beispiele für präparationstemperaturabhängiges Bandlückenverhalten von Photonischen Kristallen aus unbelegten PS-Kugeln sind in Abbildung 47 Messungen an unbelegten, kapillar präparierten Photonischen Kristallen mit einem Gitterabstand von 310 nm aufgetragen. Zum besseren Vergleich wurden die Messergebnisse auf den Anfang normiert.

Mit steigender Präparationstemperatur sind Änderungen im Bandlückenverhalten festzustellen. Die Tiefe der Bandlücke ist bei den niedrigen Temperaturen am stärksten ausgeprägt und nimmt mit steigender Temperatur ab (im gewählten Beispiel um 27%). Zusätzlich ist eine leichte Verbreiterung der Bandlückenkante mit höherer Temperatur in den Messkurven zu erkennen. Dies ist auf die höhere Fehlordnung bedingt durch den schnelleren Trocknungsprozess zurückzuführen.

In der Literatur wird ein ähnliches Temperaturverhalten beschrieben [16]. Die dort genannte höhere ideale Präparationstemperatur von 55°C kann dadurch zustande

kommen, dass generell bei höheren Temperaturen gearbeitet wurde und es sich zudem um eine Einzelmessung an einem extrem dünnen Kristall mit nur 10 Polystyrolkugellagen handelte.

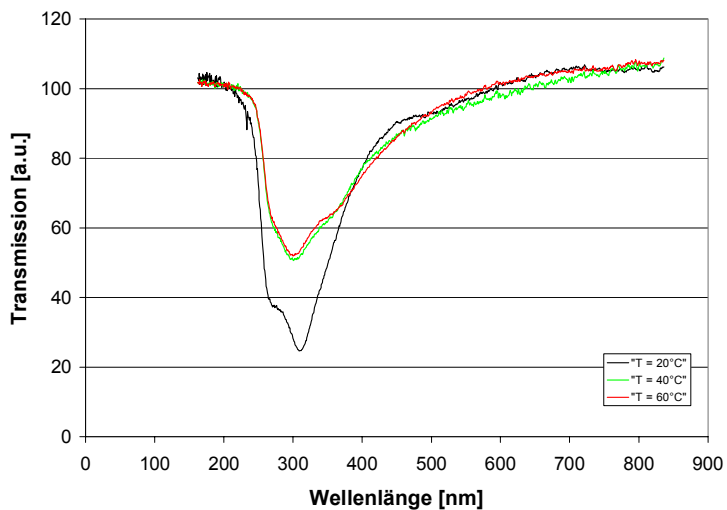


Abb. 47: Bei Temperaturen zwischen 20°C und 60°C kapillar präparierte Photonische Kristalle aus reinem Polystyrol mit einem Gitterabstand von 310 nm. Mit steigender Präparationstemperatur nimmt die Tiefe der Bandlücke von $T = 73\%$ auf $T = 46\%$ ab. Die Messungen sind auf den Anfang normiert.

In Abbildung 48 sind Messungen an mit Clustern belegten, vertikal präparierten Photonischen Kristallen mit Gitterabständen von 330 nm aufgetragen. Auch hier wurden die Messergebnisse zum besseren Vergleich auf den Anfang normiert.

Die mit Au_{55} -Clustern belegten Photonischen Kristalle zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die unbelegten Kristalle. Mit steigender Präparationstemperatur nimmt auch in diesem Fall die Fehlordnung zu und die Bandlückentiefe von $T = 31\%$ bei 30°C auf $T = 29\%$ bei 40°C ab. Die Messkurve bei 50°C zeigt keine Bandlücke und ist zudem stark verrauscht. Oberhalb von 40°C setzt allmählich eine Abscheidung des Goldes ein [125]. Die Auswirkungen dieses Prozesses, bei dem sich die Cluster zu Metallkolloiden zersetzen, auf die Bandlücke ähnelt dem Fall ungereinigter, mit Clustern belegter und stark mit Kolloiden

verunreinigter Photonischer Kristalle (vgl. Kapitel 3.2.2, 3.5.8). Auch dort zeigen die Transmissionsspektren schlecht ausgebildete oder bei zu hohen Kolloidanteilen völlig zerstörte Bandlücken.

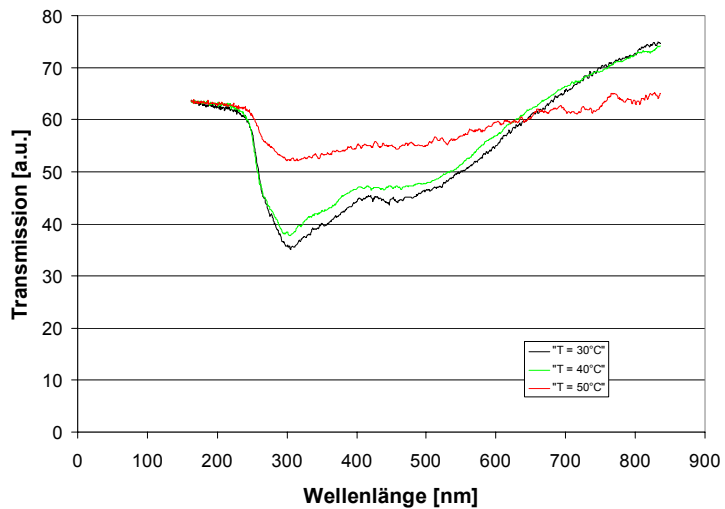


Abb. 48: Auf den Anfang normierte Messungen an bei Temperaturen zwischen 30°C und 50°C vertikal präparierten und mit Clustern belegten Photonischen Kristallen mit Gitterabständen von 330 nm. Mit steigender Präparationstemperatur nimmt die Tiefe der Bandlücke von T= 31% bei 30°C auf T= 29% bei 40°C ab. Oberhalb einer Präparationstemperatur von 40°C beginnt die Kristallzerstörung.

Es scheint daher sinnvoll, bei allen Systemen die Präparation möglichst bei Raumtemperatur vorzunehmen und die längeren Trocknungszeiten gegenüber einer schnellen Trocknung bei z.B. 70°C in Kauf zu nehmen, um dadurch eine höhere Ordnung im Kristall und damit bessere Bandlücken zu erzielen.

3.5.8 Messungen zur Kontrolle der Reinigungsverfahren

Vergleicht man die Transmissionsmessergebnisse von Proben aus reinen PS-Kugeln und solchen aus den gleichen PS-Kugelchargen, aber mit Clustern belegt, so zeigt sich, dass die Photonischen Bandlücken in Lage und Verlauf identisch sind, sich jedoch die Tiefe des photonischen Bandgaps durch die Belegung mit Clustern verringert hat (vgl. Kapitel 3.5.4 und Tabelle 2 im Anhang).

TEM-Aufnahmen der mit Cluster belegten PS-Kugelchargen zeigen außer den an der Belegung beteiligten Au_{55} -Clustern häufig noch viele freie Cluster und Kolloide in der Umgebung der PS-Kugeln (vgl. Kapitel 3.2). Beim Trocknungsprozess bleiben diese Verunreinigungen in den Zwischenräumen des Photonischen Kristalls haften und verringern den Transmissionsgrad des fertigen Photonischen Kristalls. Gelingt es, sie durch ein Reinigungsverfahren vor der Kristallisation zu entfernen, sind positive Auswirkungen auf den Transmissionsgrad, d.h. eine tiefere Bandlücke der Photonischen Kristalle mit Clusteranteilen zu erwarten.

Im Verlauf dieser Arbeit kamen zwei Reinigungsverfahren zur Anwendung, deren Durchführung in Kapitel 3.2 genauer beschrieben ist. Das erste Reinigungsverfahren bestand aus Zentrifugieren der mit Clustern belegten PS-Lösung, mit dem Ziel, auf diese Weise überschüssige Cluster- und Kolloidanteile herauszufiltern. Ein etwaiger Reinigungserfolg sollte sowohl durch TEM-Aufnahmen als auch durch spektroskopische Messungen an den aus den gereinigten Lösungen hergestellten Photonischen Kristalle belegt werden.

Vergleicht man jedoch in den UV-Vis Spektren die Bandlücken der Kristalle aus gereinigten und ungereinigten Lösungen, so erkennt man in allen Fällen eine deutliche Verschlechterung der Bandlücken nach der Reinigung. Ein Beispiel ist in Abbildung 49 für einen Photonischen Kristall aus mit Au_{55} -Clustern belegten PS-Kugeln der Kugelgröße 320 nm aufgetragen. Zum besseren Vergleich sind beide Messungen auf den Anfang normiert.

Nach erfolgter Reinigung verringert sich die Tiefe des photonischen Bandgaps in diesem Beispiel von $T = 57\%$ auf $T = 15\%$, die zugehörigen Bandkanten sind stark verschmiert und abgeflacht. Dieses Ergebnis wird durch entsprechende TEM-Aufnahmen bestätigt, die eine unveränderte oder z.T. sogar angestiegene Kolloidmenge in der Lösung sowie eine Verformung der Kugeln zeigen (vgl. Kapitel 3.2.2). Das oben genannte Reinigungsverfahren führt demnach leider nicht zum gewünschten Erfolg.

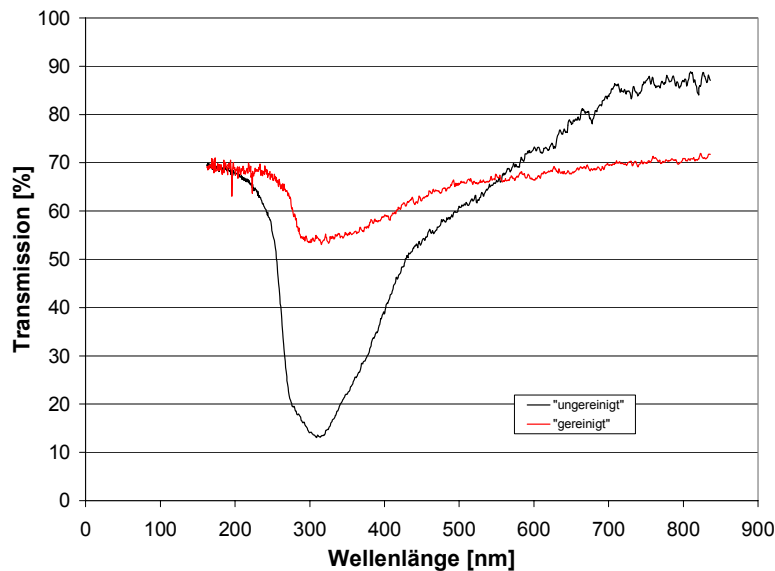


Abb. 49: Vergleich der Bandlücken Photonischer Kristalle aus gereinigter und ungereinigter, mit Au_{55} -Clustern belegter PS-Kugellösung. Die Gitterabstände betragen jeweils 310 nm. Beide Spektren sind auf den Anfang normiert. Die Bandlücke des ungereinigten Kristalls ist deutlich ausgeprägter.

Aus diesem Grund wurde ein neues Reinigungsverfahren entwickelt, bei welchem auf schonende Weise die Abtrennung der überschüssigen Cluster und Kolloide durch ein Dialysierverfahren mit einer Membran geeigneter Porengröße erfolgt (vgl. Kapitel 3.2.2). Wiederum wurden spektroskopische Messungen an Photonischen Kristallen aus gereinigten und ungereinigten Lösungen durchgeführt. Im Gegensatz zum ersten Reinigungsverfahren zeigten sich dabei erste Erfolge.

In Abbildung 50a und 50b sind als Beispiele für das zweite Reinigungsverfahren Transmissionsmessungen dreier Photonischer Kristalle mit jeweils gleicher PS-Kugelgröße von 240 nm (Abbildung 50a) bzw. 600 nm (Abbildung 50b) aufgetragen. Bei den drei Kristallen in einer Abbildung handelt es sich jeweils um einen Photonischen Kristall aus reinem Polystyrol (Kristall A), einen PC aus mit Au_{55} -Clustern belegten, ungereinigten PS-Kugeln (Kristall B) und einen PC, zu dessen Herstellung dieselbe belegte PS-Kugelcharge wie bei Kristall B verwendet wurde,

diese aber vor der Kristallisation mit Hilfe der Dialyse gereinigt wurde. Die Messungen wurden zur besseren Übersicht auf den Anfang normiert.

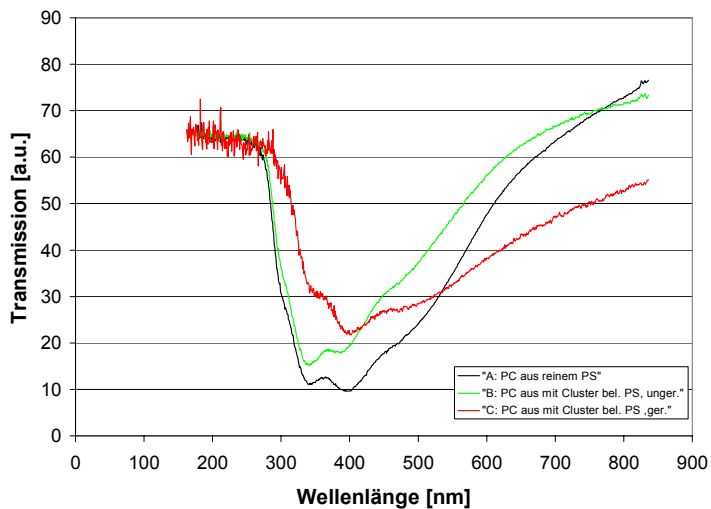


Abb. 50a: Bandlückenqualität dreier Photonischer Kristalle (A: unbelegt, B: mit Clustern belegt, C: mit Clustern belegt und gereinigt) mit denselben Gitterabständen von 240 nm. Die Bandlücke des unbelegten Kristalls A ist am stärksten ausgeprägt ($T = 58\%$), gefolgt von derjenigen des ungereinigten Kristalls B ($T = 51\%$) und der des gereinigten Kristalls C ($T = 46\%$). Die Messungen sind auf den Anfang normiert.

Im Fall der drei Photonischen Kristalle mit den Gitterabständen 240 nm (Abbildung 50a) sind die Bandlücken von unbelegtem, mit Clustern belegtem und mit Clustern belegtem und gereinigtem Kristall stark ausgeprägt, wobei der unbelegte Kristall A mit $T = 58\%$, gefolgt vom belegten, ungereinigten Kristall B mit $T = 51\%$ die tiefste Bandlücke aufweist. Der belegte, gereinigte Kristall C besitzt eine Bandlückentiefe von $T = 46\%$. Im Beispiel aus Abbildung 50b der Photonischen Kristalle mit den Gitterabständen 600 nm liegen die Bandlückenminima der drei Proben dichter zusammen, hier ist die Bandlücke des belegten und gereinigten Kristalls C mit $T = 34\%$ besser als die des belegten, ungereinigten Kristalls B mit $T = 22\%$ ausgebildet. Der unbelegte Kristall A zeigt mit $T = 38\%$ wiederum die tiefste Bandlückenausprägung.

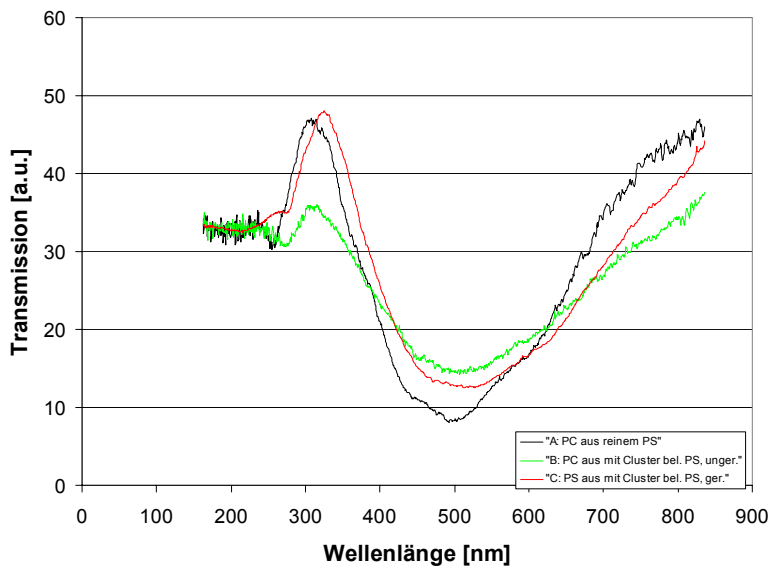


Abb. 50b: Bandlückenqualität dreier Photonischer Kristalle (A: unbelegt, B: mit Clustern belegt, C: mit Clustern belegt und gereinigt) mit denselben Gitterabständen von 600 nm. Die Bandlücke des unbelegten Kristalls A ist am stärksten ausgeprägt ($T = 38\%$), die Bandlücke des gereinigten und belegten Kristalls C ist besser ausgebildet ($T = 34\%$) als die des ungereinigten Kristalls B ($T = 22\%$). Die Messungen sind auf den Anfang normiert.

Eine Bewertung der Reinigungsverfahren führt zu dem Schluss, dass die Photonischen Kristalle, die aus Lösungen gewonnen wurden, welche mit Hilfe des Dialyseverfahrens gereinigt worden sind, deutlich tiefere Bandlücken als die mit der ersten Reinigungsmethode (Zentrifugieren) hergestellten Kristalle aufweisen, zum Teil auch verbessert gegenüber den Kristallen aus ungereinigten Lösungen. Oft liegen die Ergebnisse von gereinigten und ungereinigten PC's jedoch dicht beieinander. Es kann jedoch in vielen Fällen von einer signifikanten Annäherung der Bandlücken gereinigter Kristalle an die Transmissionstiefe eines Photonischen Kristalls aus unbelegten PS-Kugeln gesprochen werden.

Das erfolgversprechende Reinigungsverfahren mittels Dialyse sollte daher optimiert werden, zumal die TEM-Aufnahmen eine erfolgreiche Reinigung der Zwischenräume im Photonischen Kristall von freien Clustern belegen. Eine Möglichkeit besteht darin, zunächst mittels Ultrazentrifugieren große Kolloide, die durch die Dialysiermembran

nicht austreten können, zu entfernen. Zusätzlich kann für die großen Kugelgrößen eine Membran eingesetzt werden, die ein höheres MWCO besitzt und daher mehr Kolloide ausscheidet. Dabei muß jedoch darauf geachtet werden, dass belegte Kugeln nicht mit entfernt werden.

3.5.9 Haltbarkeitsmessungen

Ein wichtiges Kriterium für die technische Anwendung jeglicher Photonischer Kristalle ist ihre Verwendungsmöglichkeit über einen möglichst langen Zeitraum, d.h. es dürfen keine frühzeitigen Alterungserscheinungen auftreten.

Dieses Problem ist bei zweidimensionalen Photonischen Kristallen, die mit physikalischen top-down Methoden aus der Halbleitertechnologie hergestellt werden, weniger kritisch, da Alterungserscheinungen bei den dort verwendeten, aus der Halbleitertechnologie stammenden Materialien schon ausreichend untersucht worden sind.

Dagegen sind bei den hier untersuchten neuartigen chemischen bottom-up Systemen, die den Vorteil der Dreidimensionalität und eines kostengünstigen Herstellungsverfahrens bieten, Alterungsprozesse im Zusammenhang mit Photonischen Kristallen noch nicht untersucht worden.

Die Haltbarkeitsmessungen an gealterten Photonischen Kristallen wurden in dieser Arbeit folgendermaßen durchgeführt:

Die direkt nach der Herstellung spektroskopisch vermessenen Photonischen Kristalle wurden bei Raumtemperatur und unter Lufteinfluss über einen längeren Zeitraum (bis zu sieben Monaten) gelagert, danach erneut vermessen und ihre Spektren mit den alten Messdaten verglichen. Die neuen UV-Vis-Messungen erfolgten jeweils analog zur ersten Messreihe an vielen verschiedenen Probenstellen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten und Messfehler durch eventuelle mechanische Beschädigung an einigen Stellen der gealterten Proben auszuschließen. Untersucht werden sollte, ob die Güte der Photonischen Bandlücke in Bandlückenminimalage M , Bandlückentiefe T und Halbwertsbreite HWB über den gesamten Zeitraum sowohl bei Photonischen Kristallen als reinen PS-Kugeln als auch solchen mit Clusterbelegung erhalten bleibt. Da an sehr vielen Proben mit unterschiedlichen PS-Kugelgrößen gemessen wurde, lassen sich auch Rückschlüsse ziehen, inwieweit ein etwaiger Alterungsprozess kugelgrößenabhängig ist.

Die Messergebnisse der Transmissionsmessungen an Proben aus reinem PS in einem Kugelgrößenbereich zwischen 240 nm und 740 nm zeigen übereinstimmend den Erhalt der Photonischen Bandlücken in Form und Ausdehnung (vgl. Tabelle 3 im Anhang). Die Minima der Bandlücken liegen auch nach dem Zeitraum von sieben Monaten an derselben Stelle, die Halbwertsbreite bleibt erhalten. Der Transmissionsgrad weicht in einigen Fällen voneinander ab. Die Ursache liegt darin

begründet, dass nicht exakt an denselben Probenstellen gemessen werden konnte und die Proben im Hinblick auf die Schichtdicke nicht völlig homogen sind. Unterschiedliche Schichtdicke führt jedoch, wie in den vorherigen Kapiteln besprochen, zu einem unterschiedlichen Fehlordnungs- und Transmissionsgrad, was sich in den Spektren durch geringere Tiefe der Bandlücke und Verschmierung bzw. Verbreiterung der Bandkanten bei dickeren Schichten widerspiegelt.

In Abbildung 51a und Abb. 51b sind beispielhaft die Transmissionsspektren zweier Photonischer Kristalle mit einer PS-Kugelgröße von 310 nm und mit einer Kugelgröße von 600 nm zum Zeitpunkt der ersten Messung und zum Zeitpunkt der Wiederholungsmessung nach 5 bzw. 7 Monaten aufgetragen.

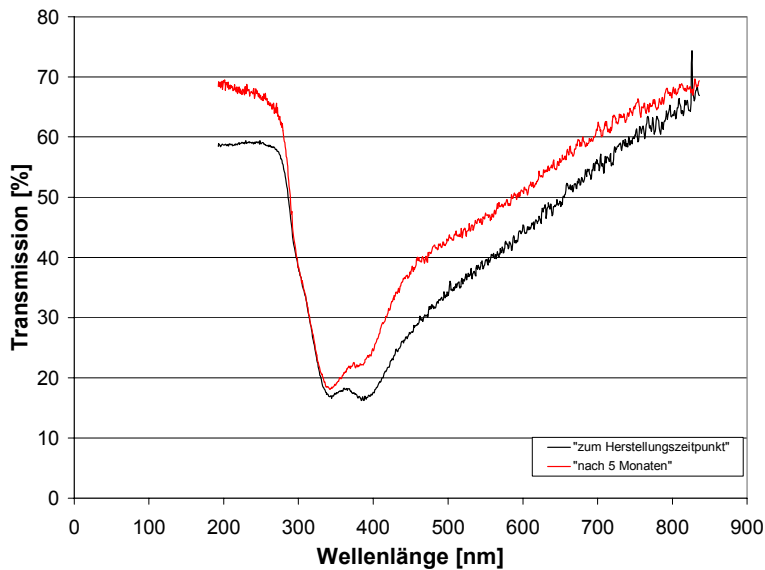


Abb. 51a: Transmissionsmessungen an demselben Photonischen Kristall aus reinem PS (Gitterabstand 310 nm) im zeitlichen Abstand von 5 Monaten. Der Bandlückenverlauf ist unverändert.

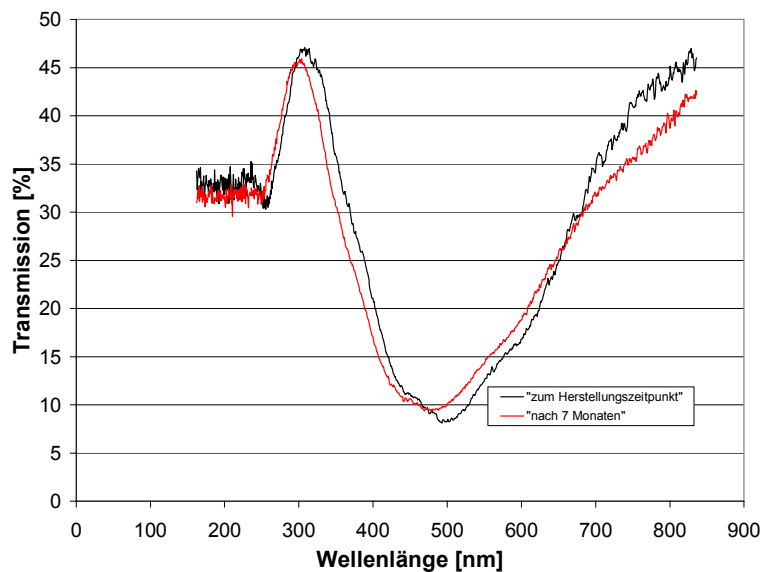


Abb. 51b: Transmissionsmessungen an demselben Photonischen Kristall aus reinem PS (Gitterabstand 600 nm) im zeitlichen Abstand von 7 Monaten. Der Bandlückenverlauf ist unverändert.

Bei der Probe mit der kleineren Kugelgröße bleibt nicht nur Lage und Ausdehnung der Bandlücke nahezu identisch, sondern auch der Doppeldip, eine Eigenschaft der Oberflächenwellung der Kugeln, ändert sich nicht. Auch beim Photonischen Kristall der großen Kugelgröße von 600 nm bleibt die Bandlücke in Lage und Ausdehnung unverändert. Das charakteristische Minimum unterhalb von 300 nm, verursacht durch $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge der Elektronen im Polystyrol, bleibt ebenfalls erhalten.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die hier hergestellten Photonischen Kristalle aus reinen PS-Kugelsystemen im untersuchten Zeitraum praktisch keine Alterungserscheinungen zeigen und daher für technische Anwendungen hervorragend geeignet sind.

Noch interessanter als das Alterungsverhalten Photonischer Kristalle aus reinem PS ist eine Aussage über das Alterungsverhalten der neuartigen Photonischen Kristalle aus mit Au₅₅-Clustern belegten PS-Kugeln mit ihrer zu erwartenden elektronischen Bandlücke im gleichen System, da bei diesen Kristallen völlig neuartige technische Anwendungsmöglichkeiten offenstehen. Die Haltbarkeitsmessungen an diesen Systemen erfolgten an Proben mit unterschiedlichen Kugelgrößen zwischen 300 nm und 700 nm. Bei diesen Proben ist ebenfalls in allen Fällen die Bandlücke in Lage und Form erhalten geblieben. Das gilt auch für den Erhalt des Doppeldips bei kleinen Kugelgrößen. Der Transmissionsgrad der einzelnen Spektren schwankt aufgrund von Messungen durch Probenbereiche unterschiedlicher Schichtdicken.

In Abbildung 52a bzw. Abb. 52b sind als Beispiele Transmissionsspektren von mit Au₅₅-Clustern belegten Proben a) mit einer Kugelgröße von 330 nm vor und nach einem Alterungsprozess von 7 Monaten und b) mit einer Kugelgröße von 580 nm vor und nach einem Alterungsprozess von 4 Monaten aufgetragen.

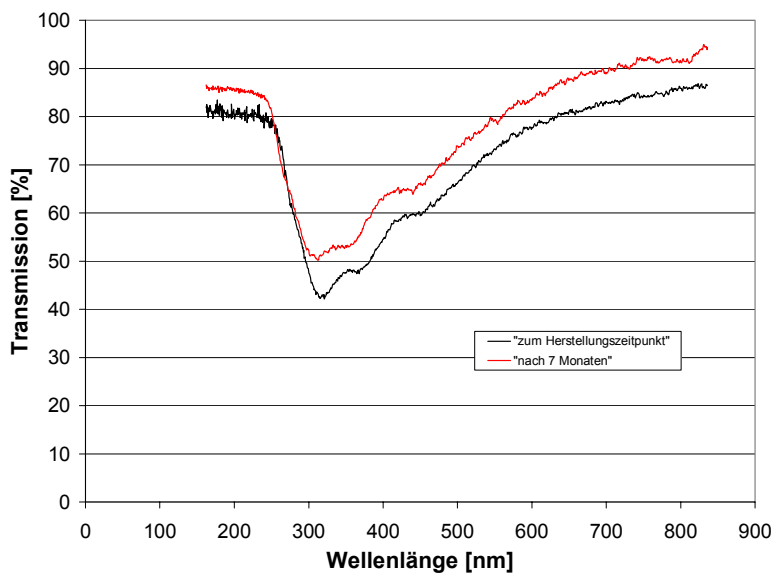


Abb. 52a: Transmissionmessungen an demselben, mit Au₅₅-Clustern belegten Photonischen Kristall (Gitterabstand 330 nm) im zeitlichen Abstand von 7 Monaten. Der Bandlückenverlauf ist unverändert.

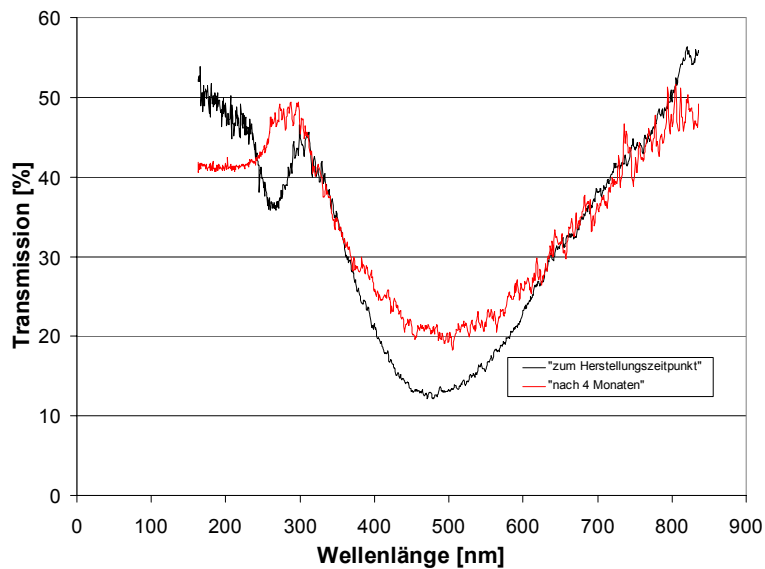


Abb. 52b: Transmissionsmessungen an demselben Photonischen Kristall (Gitterabstand 580 nm) im zeitlichen Abstand von 4 Monaten. Der Bandlückenverlauf der Photonischen Bandlücke ist unverändert, das durch das Polystyrol verursachte Minimum ist nahezu verschwunden.

Auch diese Kristalle zeigen keinerlei Alterungserscheinungen. Das durch die $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge der Elektronen im Polystyrol verursachte Minimum ist zwar fast völlig verschwunden, dabei scheint es sich aber um ein Messartefakt zu handeln, welches bei anderen Proben nicht auftritt. Alle in dieser Arbeit hergestellten Photonischen Kristalltypen (mit und ohne Clusterbelegung) zeigen bislang keine Alterungserscheinungen. So steht ihrem technischen Einsatz unter dem Gesichtspunkt der Haltbarkeit nichts im Wege.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Charakterisierung und Modifikation von Bandlücken in dreidimensionalen Photonischen Kristallen, bestehend aus dichtest gepackten und mit chemischen Quantenpunkten belegten Polystyrolkugeln, durchgeführt. Diese zeigen, dass ein völlig neuartiges System vorliegt, welches erstmalig die Eigenschaften eines Photonischen Kristalls mit einer Bandlücke für Photonen mit denen eines Kollektivs von Quantenpunkten aus Au_{55} -Cluster kombiniert, indem es eine zusätzliche Bandlücke für Elektronen erwarten lässt.

Die mit chemischen bottom-up Verfahren entwickelten Systeme zeigen sämtlich ausgeprägte Bandlücken im für technische Anwendungen begehrten UV-Vis-Wellenlängenbereich. Sie sind im Vergleich zu physikalischen top-down Verfahren schneller und preiswerter in der Herstellung und bilden dreidimensionale Kristalle, die das Licht in allen Raumrichtungen lokalisieren können, was mit anderen Verfahren bisher kaum möglich ist.

Grundsätzlich gelingt es, die Bandlückenlage durch Modifikation der PS-Kugelgrößen für jeden gewünschten UV-Vis-Wellenlängenbereich und darüber hinausgehend in den IR-Wellenlängenbereich festzulegen und sie auch den aus mit Au_{55} -Clustern belegten PS-Kugeln bestehenden Photonischen Kristallen aufzuprägen.

Die Bandlücken haben sich als äußerst stabil, d.h. nur in einem geringen Umfang winkelabhängig erwiesen, stellen also fast vollständige Photonische Bandgaps dar. Ein zweites kleineres, auch von anderen Forschungsgruppen beschriebenes, stark winkelabhängiges Pseudogap konnte mit den hier vorliegenden Messungen bestätigt werden.

Bei Kristallen mit Grundbausteinen aus kleinen PS-Kugeln ($< 350 \text{ nm}$) ist ein neuartiger Effekt aufgetreten, eine Doppelbandlücke bzw. ein sog. Doppeldip. Hierbei ist das Hauptminimum in zwei kleinere Nebenminima unterteilt. Ursache für dieses Phänomen ist die gewellte Oberfläche der betreffenden PS-Kugeln, die dazu führt, dass ankommendes Licht den Photonischen Kristall so erfährt, als bestünde er aus zwei Photonischen Kristallen 1 und 2 mit dicht zusammenliegenden, sich überlagernden Einzelbandlücken. Die Form der sich daraus ergebenden Doppelbandlücke entspricht dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten, mit denen ein ankommendes Photon von den Photonischen Kristallen 1 und 2 reflektiert wird. Solche Bandlücken bieten die zusätzliche Möglichkeit von Photonenübergängen zwischen zwei Defektzuständen, die in verschiedenen Minima innerhalb der

Doppelbandlücke liegen, wodurch sich Auswirkungen auf Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und Verweilzeiten der betroffenen Defektzustände ergeben.

Stabilitätsuntersuchungen an Proben über einen Zeitraum bis zu sieben Monaten beweisen die hohe Haltbarkeit der hier entwickelten Systeme.

Aufbauend auf die neuen Ergebnisse dieser Arbeit bietet sich ein breites Feld für weitere Untersuchungen an. Dabei sollte zunächst die elektronische Bandlücke durch SET nachgewiesen werden. Weiterhin sollte untersucht werden, ob PS-Cluster-Systeme auch mit anderen Clustertypen (z.B. Ni- oder Al-Clustern) existieren und stabil sind, einen hohen Ordnungsgrad besitzen und zu einer Kombination aus elektronischen und Photonischen Bandlücken führen. In diesem Zusammenhang muss ebenfalls überprüft werden, inwieweit die Erhöhung des Ordnungsgrades der Kristalle durch die Belegung mit wasserlöslichen Au₅₅-Clustern (vgl. Kapitel 3.3.1) auch auf die Belegung mit anderen Clustertypen übertragbar ist.

Zum Verständnis des Auftretens einer Doppelbandlücke bei kleinen Kugelgrößen sind vordringlich theoretische Berechnungen erforderlich, um dieses Verhalten genauer verstehen bzw. technisch auswerten zu können. Außerdem sollten grundsätzlich in Kooperation mit theoretischen Forschungsgruppen, die über die entsprechenden Rechnerkapazitäten verfügen, Berechnungen zu allen Bandlücken durchgeführt werden. Dazu bietet sich z. B. die "plane-wave expansion" Methode des MPP-Programms des MIT (Massachusetts Institute of Technology) an [136,137]. Die Haltbarkeitsmessungen müssen - parallel zu ersten Anwendungen - in größeren Zeitabständen an den gleichen Systemen wiederholt werden, um langfristige Stabilitätsaussagen treffen zu können. Die Systeme können alternativ auch erhöhten Stressfaktoren, z.B. durch Lagerung bei hohen Temperaturen, unter erhöhter Humidität etc. ausgesetzt werden, um kurzfristig Aussagen über ihre Haltbarkeit zu gewinnen. Durch AFM- bzw. REM-Aufnahmen an den Proben können die Haltbarkeitsaussagen ergänzt werden.

Zur Verbesserung der Güte der Photonischen Kristalle sollte eine Weiterentwicklung des hier behandelten zweiten Reinigungsverfahrens mittels Ultrazentrifugieren der Clusterchargen und unter verbesserten Dialysierbedingungen erfolgen.

Außerdem sollte die Einlagerung von Eisenkomplexen oder andersartigen Metallanteilen während der Synthese der PS-Kugeln weiter verfolgt werden. Eine starke Erhöhung des Metallcharakters der PC's könnte eine Erhöhung des Brechungsindex und damit eine noch stärkere Ausprägung der Bandlücken zur

Folge haben. Eine Verschiebung der Bandlücken solcher Systeme durch Anlegen geeigneter äußerer elektromagnetischer Felder wäre ein wichtiger Schritt zur Kombination von Photonik und Elektronik. Eine Ansatzmöglichkeit hierzu bestünde darin, mit magnetischen Fe^{3+} -Komplexen versehene PS-Kugeln in eine Matrix aus Gel oder Flüssigkeit einzubetten, die eine Umordnung der Photonischen Kristallstruktur durch Ausrichtung der nun beweglichen Kugeln unter Einfluss der äußeren Felder ermöglicht.

Das Hauptziel weiterer Forschungsarbeiten sollte jedoch in der Entwicklung elektrooptischer Bauelemente aus den hier bearbeiteten, mit chemischen Quantenpunkten belegten Polymeren bestehen. Erst nach Schaffung der technischen Möglichkeiten zur simultanen Vermessung von elektronischer und Photonischer Bandlücke an ein -und derselben Probe (z. B. durch eine Messanordnungskombination aus UV-Vis-Spektrometer und Raster-Tunnelmikroskop (STM)) könnte der wechselseitige Einfluss Photonischer und elektronischer Bandlücken durch Einstrahlen von Lichtquanten bzw. Elektronen geeigneter Energie untersucht werden.

Eine weitere interessante Forschungsrichtung besteht in der Untersuchung des bereits in Kapitel 3.1.4 angesprochenen superluminalen Tunneleffekts an Elektronen, da die hier entwickelten Systeme aus mit Au_{55} -Clustern belegten PS-Kugeln eine ideale Basis solcher Tunnelstrecken bilden.

5 Anhang

Tabelle 1: Auswertung der TEM-Aufnahmen

Tabelle 2: UV-Vis-Messungen

Tabelle 3: Haltbarkeitsmessungen

Verzeichnis der Abkürzungen

Tabelle 1:

Auswertung der TEM-Aufnahmen

Probe	Datum Herstellung	Datum TEM	optischer Eindruck	Kugelgrößen- verteilung	mittlere Größe
PA 450abkb	01.07.02	04.10.02	monodispers, glatt	444nm - 449nm	445nm +/- 2nm
PA 450ackc	01.07.02	23.08.02	monodispers, glatt	550nm - 566nm	556nm +/- 8nm
PA 500bkab	06.01.03	09.03.03	polydispers, glatt	250nm - 934nm	447nm +/- 126nm
PA 230d	02.07.02	22.07.02	monodispers, stark gewellte Ränder (~10nm Wellenhöhe)	292nm - 312nm	308nm +/- 6nm
PA 230dC(3)c	16.10.02	06.11.02	Belegung zu ca. 40% mit Clustern u. v.a. mit Kolloiden (d~6-7nm), viele freie Kolloide und Cluster	292nm - 312nm	308nm +/- 6nm
PA 230dC(3)cg	28.10.02	04.02.03	freie Kolloid- und Clusterverteilung wie im unger. Zustand	292nm - 312nm	308nm +/- 6nm
PA 230C(3)cgWL	28.10.02	11.03.03	Kugeln zu ca. 40% mit Clustern belegt, wenig Kolloide, Cluster auch in Umgebung	292nm - 312nm	308nm +/- 6nm
PA 270b	05.06.03	29.08.03	i. W. monodispers (um 276 nm) mit einigen viel kleineren Kugeln, stark gewellte Ränder (~15 nm Wellenhöhe)	66nm - 276nm	243nm +/- 63nm
PA 270bH1a	11.06.03	26.08.03	Belegung v.a. mit Minikolloiden aus 2-3 Clustern, Belegungsichte 71%, freie Kolloide und Cluster	66nm - 276nm	243nm +/- 63nm
PA 270bH1b	11.06.03	26.08.03	Belegung v.a. mit Minikolloiden aus 2-3 Clustern, Belegungsichte 43%, freie Kolloide und Cluster	66nm - 276nm	243nm +/- 63nm

Tabelle1:

Auswertung der TEM-Aufnahmen

Probe	Datum Herstellung	Datum TEM	optischer Eindruck	Kugelgrößenverteilung	mittlere Größe
PA 270bH2c	11.06.03	26.08.03	Belegung mit Clustern und Minikolloiden aus 2-3 Clustern, Belegungsichte 88%, freie Kolloide und Cluster	66nm - 276nm	243nm +/- 63nm
PA 270bH2d	11.06.03	28.08.03	Belegung v. a. mit Clustern, auch mit Minikolloiden aus 2-3 Clustern, Belegungsichte 100%, z.T. Mehrfachbelegung, freie Kolloide und Cluster	66nm - 276nm	243nm +/- 63nm
PA 270bH1ag	25.07.03	26.08.03	keine freien Teilchen, Belegungsichte ist im Vergleich zu unger. Zustand geringer geworden	66nm - 276nm	243nm +/- 63nm
PA 270bH1bg	25.07.03	26.08.03	noch freie Teilchen vorhanden, Belegungsichte ist gleich geblieben	66nm - 276nm	243nm +/- 63nm
PA 270bH2cg	25.07.03	28.08.03	kaum noch freie Teilchen vorhanden, Belegungsichte ist gleich geblieben	66nm - 276nm	243nm +/- 63nm
PA 270bH2dg	25.07.03	28.08.03	keine freien Teilchen, Belegungsichte ist im Vergleich zu unger. Zustand durch Zusammenballung von Clustern zu größeren Kolloiden geringer geworden	66nm - 276nm	243nm +/- 63nm
PA 310a	28.06.02	22.07.02	monodispers, stark gewellte Ränder (~11nm Wellenhöhe)	314nm - 325nm	334nm +/- 2nm
PA 310aC(2)c	01.09.02	10.10.02	Belegungsichte mit Clustern 100%, keine Kolloide, viele freie Cluster in Umgebung	314nm - 325nm	334nm +/- 2nm
PA 310aC(3)c/2	01.11.02	06.02.03	Belegungsichte mit Clustern 69%, keine Kolloide, freie Cluster in Umgebung	314nm - 325nm	334nm +/- 2nm
PA 310aC(3)c/2cg	01.11.02	08.03.03	Belegungsichte im Vergleich zum unger. Zustand gering, Zusammenballung der Cluster zu Kolloiden, auch freie Kolloide	314nm - 325nm	334nm +/- 2nm

Tabelle1:

Auswertung der TEM-Aufnahmen

Probe	Datum Herstellung	Datum TEM	optischer Eindruck	Kugelgrößen- verteilung	mittlere Größe
PA 310(C)(3)cgWL	01.11.02	06.02.03	Potpourri aus Clustern, Kolloiden und belegten PS-Kugeln	/	334nm +/- 2nm
PA 400a (alt: PA 300a)	04.02.2002	20.03.02	monodispers, minimal gewellte Oberfläche, <5nm	380nm - 395nm	387nm +/- 5nm
PA 400aC(3)b (alt: PA 300aC11b oder PA 300a10 ⁽¹⁰⁾)	26.09.02	03.10.02	Belegungsichte nicht erkennbar, keine Kolloide, freie Cluster	380nm - 395nm	387nm +/- 5nm
PA 400aC(3)c (alt: PA 300aC11a oder PA 300a10 ⁽¹¹⁾)	26.09.02	03.10.02	Belegungsichte nicht erkennbar, wenig Kolloide, freie Clusteransammlungen	380nm - 395nm	387nm +/- 5nm
PA 400aC(3)cg (alt: PA 300aC11ag oder PA 300a10 ⁽¹¹⁾ g)	07.11.02	13.02.03	Belegungsichte mit Clustern und kleinen Kolloiden (aus 2-3 Clustern) zu ca. 48%, viele freie Cluster und Kolloide	380nm - 395nm	387nm +/- 5nm
PA 450a	01.07.02	23.08.02	monodispers, minimal gewellte Oberfläche (Wellenhöhe <1nm)	449nm - 462nm	455nm +/- 5nm
PA 500b	31.12.02	09.03.03	monodispers, glatt	509nm - 538nm	579nm +/- 22nm
PA 500bc(3)c	16.01.03	11.03.03	teilweise Wellung der Oberflächen (~10nm), Belegungsichte 67%, keine Kolloide, freie Cluster	500nm - 553nm	579nm +/- 22nm
PA 500bc(3)cg	23.01.03	13.03.03	weniger freie Cluster, Belegungsichte ist konstant geblieben	500nm - 553nm	579nm +/- 22nm
PA 600a (alt: PA 500a)	01.10.02	20.03.03	monodispers, glatt	570nm - 618nm	599nm +/- 12nm

Auswertung der TEM-Aufnahmen

Tabelle1:

Probe	Datum Herstellung	Datum TEM	optischer Eindruck	Kugelgrößen- verteilung	mittlere Größe
PA 600aC(3)c	18.10.02	06.11.02	Belegungsdichte 100%, freie Cluster, keine Kolloide	570nm - 618nm	599nm +/- 12nm
PA 600aC(3)cg	31.10.02	09.03.03	Belegungsdichte 29%, größere Ansammlungen von freien Clustern und Kolloiden	570nm - 618nm	599nm +/- 12nm
PA 600aC(3)cX	18.10.2002 (am 17.03.03 vor Dialyse vermessen)	03.04.03	Belegungsdichte 100%, freie Cluster, wenig Kolloide	570nm - 618nm	599nm +/- 12nm
PA 600a C(3)c/ Dia	08.04.03	03.06.03	Belegungsdichte ist konstant geblieben, Kugeln leicht stärker gewellt gegenüber Zustand vor Dialyse, kaum freie Cluster in Lsg., einige zerstörte Kugeln	570nm - 618nm	599nm +/- 12nm
VE + Dia (aus PA600aC(3)c(x))	17.03.03	24.05.03	Dialysewasser zu Beginn Dialyse: noch PA Kugeln in Lösung vorhanden (durch Einfüllen bei Dialyse), sehr viele Cluster und Kolloide in Lsg.	/	/
VE + Dia (aus PA600aC(3)c(x))	01.04.03	21.05.03	Dialysewasser nach Abschluss Dialyse: nur einige Cluster/Kolloide, aber auch einige ganze und kaputte Kugeln, z.T. noch gut belegt, in Lsg. vorhanden	/	/
PA 700b	20.02.03	21.05.03	unterschiedliche Kugelgrößen, glatt	690nm-788nm	737nm +/- 29nm

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp.- datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
01.07.02	PA450a	460	26.09.02	H, RT	PA450aH1-H3	13.11.02	R	R 0-20	/	/	/
01.07.02	PA450a	460	26.09.02	V, 45°C	PA450a 1-4	29.10.02	T, R	/	341	42	249
01.07.02	PA450ackc	560	26.09.02	H, RT	PA450ckch1-H9	06.11.02	T, R	0-60	412	37	238
01.07.02	PA450ackc	560	26.09.02	V, 45°C	PA450ckc1-8	13.11.02	T, R	0-60	398	49	257
01.07.02	PA450abkb	450	26.09.02	H, RT	PA450abkb H1-H11	06.11.02	T, R	R 0-40 T 0-60	416	37	235
01.07.02	PA450abkb	450	26.09.02	V, 45°C	PA450abkb 1-9	05.11.02	T, R	0-60	M ₁ :309 M ₂ :352	T ₁₋₂ :60	HWB ₁₋₂ :302
31.11.02	PA500bkaa	polydispers	13.01.03	V, 30°C	PA500bkaa1	21.01.03	T	/	nicht auswertbar		
31.11.02	PA500bkaa	polydispers	13.01.03	V, 30°C	/	21.01.03	T	/	nicht auswertbar		
31.11.02	PA500bkaa	polydispers	13.01.03	H, RT	PA500bkaah1	21.01.03	R	/	nicht auswertbar		

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp. datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
06.01.03	PA500bkab	polydispers	13.01.03	V, 30°C	PA500bkabzwei1-2	21.01.03	T	/	343	20	193
06.01.03	PA500bkab	polydispers	13.01.03	K, 30°C	PA500bkab1-3 PA500bkabAC1-AC2	21.01.03 22.01.03	T	/	330	9	92
06.01.03	PA500bkab	polydispers	15.01.03	H, RT	PA500bkabH1-H3	21.01.03	R	/	344	8	97
02.07.02	PA230d	310	18.11.02	V, 30°C	PA230d 1-9	21.11.02	R, T	0-60	M ₁ :348 M ₂ :388	T ₁ :43 T ₂ :45	HWB _{1,2} :244
02.07.02	PA230d	310	26.03.03	V, 30°C	PA230d N 1-2	02.04.03	T	/	M ₁ :320 M ₂ :369 M ₃ :528	T ₁ :37 T ₂ :37 T ₃ :8	HWB _{1,3} :295 HWB ₃ :63
02.07.02	PA230d	310	26.03.03	K, 30°C	PA230d N K1-4	02.04.03	T	/	M ₁ :321 M ₂ :377 M ₃ :505	T ₁ :55 T ₂ :54 T ₃ :9	HWB _{1,3} :272 HWB ₃ :60
02.07.02	PA230d	310	28.04.03	K, RT	PA230dkapp20grad-messung2	05.05.03	T	/	311	73	117
02.07.02	PA230d	310	28.04.03	V, RT	PA230dised20grad-messung 2	05.05.03	T	/	300	63	144
02.07.02	PA230d	310	28.04.03	K, 40°C	PA230dkapp40grad-messung 3	29.04.03	T	/	300	48	139

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp.- datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
02.07.02	PA230d	310	28.04.03	K, 60°C	PA230dkapp60grad- messung 3	29.04.03	T	/	297	46	139
02.07.02	PA230d	310	28.04.03	M, RT	Membran230D6RA2	29.04.03	T	/	314	73	261
16.10.02	PA230d(C3)c	310	07.11.02	V, 30°C	PA230dCelf1-9	12.11.02	T, R	0-60	299	42	221
28.10.02	PA230d(C3)cg	310	31.10.02	V, 30°C	PA230dCelfg1-7	11.11.02; 12.11.02		R 0-20 T 0-40	320	14	136
28.10.02	PA230d(C3)cg	310	11.11.02	M, RT	PA230dCelfgM1	13.11.02	T	/	328	35	107
05.06.03	PA270b	240	12.06.03	K, RT	PA270bk1-bk3	07.07.03	T	/	M ₁ :340 M ₂ :380	63	217
05.06.03	PA270b	240	12.06.03	V, RT	PA270b1-3	07.07.03	T	/	M ₁ :340 M ₂ :393 M ₃ :467	T _{1,3} :58	HWB _{1,3} :237
11.06.03	PA270bH1a	240	12.06.03	K, RT	PA270bH1ak1-k4	07.07.03	T	/	M ₁ :340 M ₂ :392	T ₁ :51 T ₂ :48	HWB _{1,2} :217
11.06.03	PA270bH1a	240	11.06.03	H, RT	PA270bH1ah1	07.07.03	T	/	520	12	451

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp. datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
11.06.03	PA270bH1b	240	12.06.03	K, RT	PA270bH1bk1-bk3	07.07.03	T	/	M ₁ :344 M ₂ :392	T ₁ :46 T ₂ :45	HWB _{1,2} :261
11.06.03	PA270bH1b	240	11.06.03	H, RT	PA270bH1bh1-2	07.07.03	T	/	M ₁ :339 M ₂ :362 M ₃ :457	T ₁ :40 T ₂ :39 T ₃ :33	HWB _{1,3} :242
11.06.03	PA270bH2c	240	12.06.03	K, RT	PA270bH2ck1-ck4	07.07.03	T	/	M ₁ :344 M ₂ :399 M ₃ :476	T ₁ :36 T ₂ :38 T ₃ :37	HWB _{1,3} :302
11.06.03	PA270bH2c	240	11.06.03	H, RT	PA270bH2ch1	07.07.03	T	/	M ₁ :351 M ₂ :393	T ₁ :42 T ₂ :44	HWB _{1,2} :274
11.06.03	PA270bH2d	240	12.06.03	K, RT	PA270bH2dk1-k3	07.07.03	T	/	M ₁ :344 M ₂ :386 M ₃ :464	T ₁ :77 T ₂ :78 T ₃ :68	HWB _{1,3} :210
11.06.03	PA270dH2d	240	11.06.03	H, RT	PA270bH2dh1-h2	07.07.03	T	/	M ₁ :345 M ₂ :407 M ₃ :472	T ₁ :29 T ₂ :34 T ₃ :35	HWB _{1,3} :288
25.07.03	PA270bH1ag	240	25.07.03	K, 30°C	PA270bH1agk1-2	29.07.03	T	/	342	16	331
25.07.03	PA270bH1ag	240	28.07.03	V, 30°C	PA270bH1ag1-ag4	04.08.03	T	/	394	46	282
25.07.03	PA270bH1bg	240	25.07.03	K, 30°C	PA270bH1bgk1-k3	29.07.03	T	/	343	26	234

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp. datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
25.07.03	PA270bH1bg	240	28.07.03	V, 30°C	PA270bH1bg1-bg5	04.08.03	T	/	M ₁ :344 M ₂ :389 M ₃ :464	T ₁ :46 T ₂ :47 T ₃ :44	HWB _{1,2} :274
25.07.03	PA270bH2cg	240	25.07.03	K, 30°C	PA270bH2cgk1-k3	29.07.03	T	/	M ₁ :344 M ₂ :390	T ₁ :32 T ₂ :31	HWB _{1,2} :244
25.07.03	PA270bH2cg	240	28.07.03	V, 30°C	PA270bH2cg1-cg3	04.08.03	T	/	M ₁ :401 M ₂ :467	T ₁ :55 T ₂ :51	HWB _{1,2} :240
25.07.03	PA270bH2dg	270	25.07.03	K, 30°C	PA270bH2dgk1-k3	29.07.03	T	/	M ₁ :338 M ₂ :391	T ₁ :61 T ₂ :62	HWB _{1,2} :262
25.07.03	PA270bH2dg	240	28.07.03	V, 30°C	PA270bH2dg1-dg4	04.08.03	T	/	M ₁ :349 M ₂ :392	T ₁ :43 T ₂ :48	HWB _{1,2} :220
01.04.02	PA300a; neu: (=PA400a)	390	26.09.02	H, RT	Pa300H1-H6 PA300neuH1-H6	13.11.02 14.11.02	T T	0-50 0-50	393	56	270
01.04.02	PA300a; neu: (=PA400a)	390	26.09.02	V, 45°C	PA300a 1-8	05.11.02	R, T	0-60	M ₁ :332 M ₂ :605	T ₁ :40 T ₂ :16	HWB ₁ :194 HWB ₂ :112
01.04.02	PA300a; neu: (=PA400a)	390	04.12.02	V, 30°C	PA300azwei1-9	09.12.02	R, T	0-60	365	52	240
26.09.02	PA300aC10 ¹⁰ ; neu: PA400aC(3)b	390	26.09.02	H, RT	PA300aCzehnH1-H2	05.11.02	T, R	/	332	34	119

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp.- datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
26.09.02	PA300aC10 ¹⁰ ; neu: C(3)c PA400aC(3)b	390	26.09.02	V, 45°C	PA300aCzehr1-2	05.11.02	T	/		nicht auswertbar	
26.09.02	PA300aC10 ¹¹ ; neu: C(3)c (=PA400a)	390	26.09.02	H, RT	PA300aCelfH1-H3	19.11.02	T, R	R 0-30			
26.09.02	PA300aC10 ¹¹ ; neu: C(3)c PA400aC(3)c	390	26.09.02	V, 45°C	PA300aCelf1-16	04.11.02	R, T	T 0-60	393	33	247
01.10.02	PA400aC(3)cg; alt: PA300aC 10 ¹¹ g	390	07.11.02	V, 30°C	PA400aCelfg1-2	20.11.02	T, R	/	348	52	194
01.10.02	PA300aCl-C5g	390	02.10.02	V, 45°C	/	20.11.02	/	/		nicht auswertbar	
28.06.02	PA310a	330	18.11.02	V, RT	PA310azwei 1-2	27.11.02	R, T	/	338	58	245
28.06.02	PA310a	330	18.11.02	V, RT	PA310a 1-8	27.11.02	R, T	0-60	343	54	206
01.11.02	PA310aC(2)c	330	28.04.03	V, 40°C	PA310aC2Csed40grad- messung	05.05.03	T	/	303	30	300
01.11.02	PA310aC(3)u/2	330	06.05.03	V, 30°C	PA310aC(3)C-V-NK-30- 1-6	10.05.03	T	/	303	27	280

Tabelle 2: UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp. datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
01.11.02	PA310aC(3)c/2	330	06.05.03	V, 50°C	PA310aC(3)C-V-NK-50-1-7	10.05.03	T	/	300	11	/
01.11.02	PA310aC(3)c/2	330	07.11.02	V, 30°C	PA310aCelfzwei 1-3	20.11.02	T, R	/	nicht auswertbar		
01.11.02	PA310aC(3)c/2	330	26.03.03	K, 30°C	PA310aCelfN1-N3	02.04.03	T	/	M ₁ :321 M ₂ :368	T ₁ :39 T ₂ :35	HWB _{1,2} :189
01.11.02	PA310aC(3)c/2	330	26.03.03	K, 30°C	PA310aCelfNk1-2	02.04.03	T	/	321	43	212
01.11.02	PA310aC(3)c/2g	330	18.11.02	V, 30°C	PA310aCelfg1-8	20.11.02	R, T	0-60	M ₁ :332 M ₂ :377 M ₃ :451	T ₁ :70 T ₂ :70 T ₃ :55	HWB _{1,3} :206
31.12.02	PA500b	580	13.01.03	K, 30°C	PA500b1-3	20.01.03	T	/	M ₁ :269 M ₂ :453	T ₁ :5,4 T ₂ :25	HWB _{1,2} :312
31.12.02	PA500b	580	13.01.03	V, 30°C	PA500bzwei1-2 PA500bzweiAC1-AC2	20.01.2003 22.01.03	T	/	M ₁ :274 M ₂ :470	T ₁ :4 T ₂ :56	HWB ₁ :19 HWB ₂ :318
31.12.02	PA500b	580	13.01.03	H, RT	PA500bh1-H2	20.01.03	R	/			
31.12.02	PA500b	580	13.01.03	M, RT	PA500bM1	20.01.03	T	/	M ₁ :271 M ₂ :302 M ₃ :453	T ₁ :4 T ₂ :1 T ₃ :22	HWB ₁ :18 HWB ₂ :14 HWB ₃ :280

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp.- datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
16.01.03	PA500b(C3)c	580	16.01.03	V, 30°C	PA500bCelf1-4	21.01.03	T	/	289	33	229
16.01.03	PA500b(C3)c	580	16.01.03	K, 30°C	PA500bCelfzwei1-2 PA500bCelfzweiAC1- AC2	21.01.2003 22.01.03	T	/	467	40	273
16.01.03	PA500b(C3)c	580	16.01.03	V, 30°C	PA500bCelfN1-N4	08.04.03	T	/	M ₁ :280 M ₂ :476	T ₁ :5 T ₂ :32	HWB ₁ :33 HWB ₂ :260
23.01.03	PA500b(C3)cg	580	26.03.03	V, 30°C	PA500bCelfg1-g2	08.04.03	T	/	492	28	292
23.01.03	PA500b(C3)cg	580	26.03.03	K, 30°C	PA500bCelfkg1-kg2	08.04.03	T	/	503	26	287
16.01.03	PA500bC(3)b	580	16.01.03	V, 30°C	PA500bCzehn1	21.01.03	T	/	nicht auswertbar		
23.01.03	PA500bC(3)bak	580	31.01.03	M, RT	PA500bCzehnM1-4	25.03.03	T	/	527	22	294
16.01.03	PA500bC(3)a	580	16.01.03	V, 30°C	PA500bCneun1	21.01.03	T	/	M ₁ :275 M ₂ :478	T ₁ :7 T ₂ :30	HWB ₁ :19 HWB ₂ :327
01.10.02	PA600a	600	04.12.02	H, RT	PA600aH1-H8	09.12.02	R, T	0-60	M ₁ :230 M ₂ :252	21	40

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp. datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
01.10.02	PA600a	600	04.12.02	V, 30°C	PA600a1-7	09.12.02	T	0-60	M ₁ :259 M ₂ :493	T ₁ :5 T ₂ :38	HWB ₁ :22 HWB ₂ :275
01.10.02	PA600a	600	04.12.02	M, RT	PA600aM1	09.12.02	T	/	M ₁ :272 M ₂ :476	T ₁ :7 T ₂ :17	HWB ₁ :27 HWB ₂ :325
18.10.02	PA600aC(3)c	600	31.10.02	V, 30°C	PA600aCellf1-16	11.11.02	T, R	0-60	M ₁ :280 M ₂ :468	T ₁ :8 T ₂ :13	HWB ₁ :41 HWB ₂ :249
18.10.02	PA600aC(3)c	600	31.10.02	M, RT	PA600aCellfM1-M6 PA600aCellfM7-M8	07.11.2002 11.11.2002	T T	0-50 /	nicht auswertbar		
18.10.02	PA600aC(3)c	600	26.03.03	K, 30°C	PA600aCellfN1K1-N1K2	08.04.03	T	/	509	30	336
18.10.02	PA600aC(3)c	600	26.03.03	K, 30°C	PA600aCellfN2K1-N2K2	08.04.03	T	/	M ₁ :277 M ₂ :536	T ₁ :4 T ₂ :23	HWB ₁ :34 HWB ₂ :340
/	Dialysier- membran von PA600aC(3)c	/	03.04.03	/	mPA600aCellfD1	08.04.03	R				
01.10.02	PA600aC(3)cg	600	18.11.02	H, RT	PA600aCellfgh1	27.11.02	T	/	274	20	172
01.10.02	PA600aC(3)cg	600	18.11.02	V, 30°C	PA600aCellfg1-2 PA600aCellfg3-6	21.11.2002 25.11.02	T T	/	513	34	315

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp. datum	Präp. methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
01.10.02	PA600aC(3)cg	600	20.11.02 21.11.02	M, RT	PA600aCelfgM1-M2	27.11.02	R, T	/	M ₁ :290 M ₂ :554	T ₁ :7 T ₂ :19	HWB ₁ :33 HWB ₂ :355
01.10.02	PA600aC(3)cg	600	21.11.02	V, 30°C	PA600aCelfgzwei1-zwei4	27.11.02	R, T	R 0-20	M ₁ :232 M ₂ :468	T ₁ :5 T ₂ :10	HWB ₁ :41 HWB ₂ :261
01.10.02	PA600aC(3)cg	600	03.12.02	V, 30°C	PA600aCelfgAc1	17.12.02	R	/			
07.04.08	PA600aC(3)cD	600	07.04.03	K, 30°C	PA600aCelfMD1	10.04.03	T	/	M ₁ :274 M ₂ :507	T ₁ :4 T ₂ :22	HWB ₁ :47 HWB ₂ :283
07.04.08	PA600aC(3)cD	600	07.04.03	K, 30°C	PA600aCelfMD1-3	10.04.03	T	/	513	27	282
07.04.08	PA600aC(3)cD	600	07.04.03	M, RT	PA600aCelfMD1	10.04.03	T	/		nicht auswertbar	
20.02.03	PA700b	740	26.03.03	K, 30°C	PA700bk1-3	02.04.03	T	/	662	29	392
20.02.03	PA700b	740	26.03.03	V, 30°C	PA700b1-3	02.04.03	T	/	599	25	349
20.02.03	PA700b	740	26.03.03	H, RT	PA700bH1-2	02.04.03	T	/	630	30	361

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp. datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
20.02.03	PA700b	740	26.03.03	M, RT	PA700bM1-2	02.04.03	T	/	643	11	410
11.11.02	WH4 (alt: Aus5-Cluster)	2	13.11.02	H, RT	ClusterH1-H2	14.11.02	T, R	/			
11.11.02	WH4 (alt: Aus5-Cluster)	2	13.11.02	V, 30°C	Cluster1-3	14.11.02	T	/	323	/	/
11.11.02	WH4 (alt: Aus5-Cluster)	2	13.11.02	M, RT	ClusterM1	19.11.02	T	/			
11.11.02	WH4 (alt: Aus5-Cluster)	2	03.12.02	V, 30°C	Clusterzweibeh.1	09.12.02	T	/			
01.09.02	WNa8/9	2	10.12.02	V, 30°C	WNa8-9.1-5	18.12.02	T, A	/	M ₁ :274 M ₂ :478	/	/
01.09.02	WNa8/9	2	10.12.02	V, 30°C	WNa8-9b.1-3	18.12.02	T, A	/	284	/	/
08.12.02	WH-5	2	10.12.02	V, 30°C	WH5b1-3	17.12.02	T	/	M ₁ :301 M ₂ :507	/	/
08.12.02	WH-5	2	10.12.02	V, 30°C	WH5c1-5	17./18.12.02	T, A	/	M ₁ :274 M ₂ :517	/	/

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp.- datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
01.01.03	WH6	2	26.03.03	K, 30°C	WH6.1.sif	08.04.03	T	/	M ₁ :275 M ₂ :518	/	/
01.01.00	WH6	2	26.03.03	K, 30°C	WH6.b1.sif	08.04.03	T	/	M ₁ :307 M ₂ :484	/	/
	KP20	2	16.12.02	V, 30°C	KP20AC1-AC2 KP20.1- 4	12.01.03 18.12.02	T, A	/	M ₁ :273 M ₂ :556	/	/
	KP28	2	16.12.02	V, 30°C	KP28.1-4	18.12.02	T, A	/	273	/	/
	KP29	2	16.12.02	V, 30°C	KP29.1-4	18.12.02	T, A	/	M ₁ :270 M ₂ :511	/	/
30.07.02	P118hu	2	16.12.02	V, 30°C	P118hu1-3	18.12.02	T, A	/	277	/	/
	PS fest	/	/	/	polystyrolküvette cw500gg	12.02.03	T	/	274	/	/
	Triphenyl- phosphin, fest	/	/	/	tpwifst10	24.03.03	T	/	277	/	/

Tabelle 2:

UV-Vis Messungen

Herstellung	Präparat	Größe [nm]	Präp.- datum	Präp.methode	Probenbezeichnung	Messdatum	Messtyp	Winkel [°]	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
Messungen in AC und DC-Feldern											
08.12.02	WH-5	2	10.12.02	V, 30°C	WH-5a1-4,6	17./18.12.02	T	/	278	/	/
01.10.02	PA600aC(3)c	600	04.12.02	V, 30°C	PA600aCelfgem1-6	12.12.02	T, R	/	M ₁ :276 M ₂ :493	T ₁ :1 T ₂ :6	HWB ₁ :24 HWB ₂ :345
01.07.02	PA450ackc	560	04.12.02	V, 30°C	PA450ckcem1-10	17.12.02	T, R	/	406	21	248
16.10.02	PA230dC(3)c	310	04.12.02	V, 30°C	PA230dCem1-17	11.12.02	T, R	/	315	60	145
31.12.02	PA500b	550	13.01.03	V, 30°C	PA500bzwei1-2 PA500bzweiAC1-AC2	20.01.03 22.01.03	T	/	M ₁ :274 M ₂ :453	T ₁ :4 T ₂ :48	HWB ₁ :19 HWB ₂ :235
16.01.03	PA500b(C3)c	550	16.01.03	K, 30°C	PA500bCelfzwei1-2 PA500bCelfzweiAC1- AC2	21.01.03 22.01.03	T	/	467	40	273
06.01.03	PA500bkab	polydispers	13.01.03	K, 30°C	PA500bkab1-3 PA500bkabAC1-AC2	21.01.03 22.01.03	T	/	330	9	92
	KP20	2	16.12.02	V, 30°C	KP20AC1-AC2 KP20.1- 4	12.01.03 18.12.02	T, A	/	M ₁ :273 M ₂ :556	/	/

Tabelle 3:

Haltbarkeitsmessungen

Her- stellung	Präparat	Größe [mm]	Präp- datum	Präp- methode	Proben- bezeichnung	Mess- datum 1	M [nm]	T [%]	HWB [nm]	Proben- bezeichnung	Mess- datum 2	M [nm]	T [%]	HWB [nm]
01.07.02	PA 450a	460	26.09.02	V, 45°C	PA450a 1-4	29.10.02	341	42	249	PA450aGrA4	28.04.03	M ₁ :319 M ₂ :371 M ₃ :451	T ₁ :35 T ₂ :32 T ₃ :3	HWB 1-3: 247
02.07.02	PA 230d	310	18.11.02	V, 30°C	PA230d 1-9	21.11.02	M ₁ :348 M ₂ :388	T ₁ :43 T ₂ :45	HWB ₁ :244 HWB ₂ :244	PA230dGrA5	28.04.03	M ₁ :320 M ₂ :360	T ₁ :48 T ₂ :43	HWB 1-2: 209
18.10.02	PA 230dC(3)c	310	04.12.02	V, 30°C	PA230dCem1-17	11.12.02	309	60	145	Pa230cenyl-alt-trans- 1-7	19.05.03	M ₁ :315 M ₂ :328	T ₁ :58 T ₂ :6,5	HWB 1-2: 115
01.04.02	PA 300a: neu: (= PA 400a)	390	04.12.02	V, 30°C	PA300azwei1-9	09.12.02	365	52	240	PA300aGrA2	28.04.03	366	24	303
01.10.02	PA 400aC(3)c; alt: PA 300aC 10 ¹ g	390	07.11.02	V, 30°C	PA400aCellg1-2	20.11.02	348	52	194	Pa400a-alt-trans-1-7	19.05.03	315	29	135
28.06.02	PA 310a	330	18.11.02	V, RT	PA310azwei1-2	27.11.02	336	58	245	PA310aGrA6	28.04.03	M ₁ :325 M ₂ :366 M ₃ :450	T ₁ :55 T ₂ :56 T ₃ :3	M 1-3: 238
01.11.02	PA 310aC(3)c/2	330	26.03.03	K, 30°C	PA310aCellN1-N3	02.04.03	M ₁ :321 M ₂ :368	T ₁ :39 T ₂ :35	HWB ₁ :189	Pa310a-alt-trans-1-7	19.05.03	M ₁ :318 M ₂ :365 M ₃ :450	T ₁ :28,6 T ₂ :26 T ₃ :2,5	HWB 1-3: 198
31.12.02	PA 500b	560	13.01.03	V, 30°C	PA500bzwei1-2 PA500bzweiAC1- AC2	20.01.2003 22.01.03	M ₁ :274 M ₂ :453	T ₁ :4 T ₂ :48	HWB ₁ :19 HWB ₂ :235	PA500bGrA4	28.04.03	469	39	268
16.01.03	PA 500b(C3)c	560	16.01.03	V, 30°C	PA500bCellf1-4	21.01.03	289	33	229	Pa500b-alt-trans-1-7	19.05.03	M ₁ :368 M ₂ :467	T ₁ :26 T ₂ :28	~600
01.10.02	PA 600a	600	04.12.02	V, 30°C	PA600a1-7	09.12.02	M ₁ :259 M ₂ :493	T ₁ :5 T ₂ :38	HWB ₁ :22 HWB ₂ :275	PA600aGrA3	28.04.03	M ₁ :255 M ₂ :476	T ₁ :0,5 T ₂ :35	223
18.10.02	PA 600aC(3)c	600	31.10.02	V, 30°C	PA600aCellf1-16	11.11.02	M ₁ :280 M ₂ :468	T ₁ :8 T ₂ :13	HWB ₁ :41 HWB ₂ :249	Pa600a-alt-trans-1-8	19.05.03	470	17	~700
20.02.03	PA 700b	740	26.03.03	K, 30°C	PA700bk1-3	02.04.03	662	29	392	Pa700b-alt-trans-1-7	19.05.03	M ₁ :188 M ₂ : 696	T ₁ : außerh. Meßbereich T ₂ :37	außerhalb Meßbereich

Verzeichnis der Abkürzungen

AFM	: A tomic- F orce- M icroscopy (Rasterkraftmikroskopie)
CCD	: C harge C oupled D evice
DOS	: D ensity of S tates (Zustandsdichte)
fcc	: f ace- c entered c ubic (kubisch flächenzentriertes Gitter)
hcp	: h exagonal c lose- p acked (hexagonal dichteste Kugelpackung)
HWB	: H albwertsbreite
IR	: I nfraroter Wellenlängenbereich
M	: Lage der Bandlücken m inima
MIM	: M etall- I solator- M etall
MIT	: M etal- I nsulator- T ransition (Metall-Isolator-Übergang)
MWCO	: M olecular W eight C ut- O ff
PC	: P hotonic C rystal (Photonischer Kristall)
PBG	: P hotonic B and G ap (Photonische Bandlücke)
PS	: P olystyrol
QSET	: Q uantisiertes S ingle- E lectron- T unneling
REM	: R asterelektronen- M ikroskopie
SE	: S ingle- E lectron
SET	: S ingle- E lectron- T unneling
STM	: S canning T unneling M icroscopy (Raster-Tunnelmikroskopie)
T	: T ransmissionstiefe
TEM	: T ransmissionselektronen m ikroskopie
TPP	: T riphenyl p hosphin
UV	: U ltravioletter Wellenlängenbereich
Vis	: v isible (sichtbarer Wellenlängenbereich)

Literaturliste

- (1) J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn (Hrsg.), Photonic Crystals, Princeton Academic Press, New Jersey, 1995
- (2) E. Yablonovitch, Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics 10, 283-295, 1993
- (3) P.R. Villeneuve, M. Piche, Progress in Quantum Electronics 18, 153, 1994
- (4) T. Baba, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics 3, 808, (1997)
- (5) J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, Shanhui Fan, Nature, 386, 13, 1997
- (6) E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. 58, 2059, 1987
- (7) S. John, Phys. Rev. Lett. 58, 2486, 1987
- (8) E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, K.M. Leung, Phys. Rev. Lett., 67, 17, 2295, 1991
- (9) E. Yablonovitch, Spektrum der Wissenschaften, 67, 2002
- (10) T. F. Krauss, R.M. De La Rue, Progress in Quantum Electronics 23, 51, 1999
- (11) A. Birner, K. Busch, F. Müller, Phys. Blätter, 55, Nr. 4, 27, 1999
- (12) F. Marlow, Nachrichten aus der Chemie, 49, 1018, 2001
- (13) U. Wolf, Spektrum der Wissenschaften, Monatsspektrum, 26, 1999
- (14) A. Polman, P. Wiltzius et.al., MRS Bulletin, 608, 2001
- (15) S.H. Park, B. Gates, Y. Xia, Adv. Mater., 11, 6, 1999
- (16) Y.-H. Ye, F. LeBlanc, A. Haché, V.-V. Truong, Applied Physics Letters, 78, 1 52, 2001
- (17) T. Yamasaki, T. Tsutsui, Applied Phys. Lett. 72, 16, 1957, 1998
- (18) G. Schön, Spektrum der Wissenschaft, Monatsspektrum, 22, 1994
- (19) G. Schön, U. Simon, Colloid Polym Sci 273, 101, 1995
- (20) G. Schön, U. Simon, Colloid Polym Sci 273, 202, 1995
- (21) U. Simon, Adv. Mater. 10 (17) 1487, 1998
- (22) U. Simon, G. Schön, Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol. 3, Electrical Properties 2000, 131, Academic Press, ISBN 0-12-513763-X
- (23) V. Gasparian, G. Schön, J. Ruiz, M. Ortuño, Ann. Phys. 7-8, 756, 1998
- (24) V. Gasparian, G. Schön, Cp458, Space Technology and Applications International Forum 1999
- (25) V. Gasparian, G. Schön, J. Ruiz, M. Ortuño, Eur. Phys. J. B9, 283, 1999
- (26) V. Gasparian, M. Ortuño, G. Schön, U. Simon, Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, ed. H.S. Nalwa, Vol. 2: Spectroscopy and Theory, 513, ISBN 0-12-513762-1, 2000
- (27) persönliche Mitteilung U. Simon
- (28) G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G.H.M. Calis, J. W. A. van der Velden, Chem. Ber. 114, 3634, 1981
- (29) G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibitz, D. Schöner, Polyhedron, 7, 8, 605, 1988
- (30) O. Ihnow, Diplomarbeit 2002
- (31) R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas, J. Opt. Soc. Am. B 16, 10 1824, 1999
- (32) P.W. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492, 1958
- (33) E.M. Purcell, Phys. Rev. 69, 681, 1946
- (34) E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, Phys. Rev. Lett. 63, 18, 1950, 1989
- (35) Ho, K. M., C.T. Chan, and C.M. Soukoulis, Phys. Rev. Lett. 65, 25, 3152, 1990

- (36) K.K. Licharew, A.B. Zorin, J. Low Temp. Phys. 59, 347, 1985
- (37) R.A. Millikan (1909), see e.g. H. Vogel, Gerthsen Physik, 20. Aufl., Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, ISBN 3-540-65479-8, 1999
- (38) K. Fuchs, Proc. Cambridge Phil. Soc. 34, 100, 1938
- (39) G. Nimtz, W. Heitmann, Progress in Quantum Electronics, 21, 81, 1997
- (40) T. Hartmann, J. Appl. Phys. 33, 3427, 1962
- (41) Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag München, Wien, 12. Auflage, ISBN 3-486-23843-4, 1999
- (42) Sözüer, H.S., J.W. Haus, and R. Inguva, Phys. Rev. B 45, 13962, 1992
- (43) K. Sakoda, Optical Properties of Photonic Crystals, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, 2001
- (44) S.G. Johnson, J.D. Joannopoulos, Photonic Crystals, The Road from Theory to Practice, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 2002
- (45) M.D.B. Charlton, S.W. Roberts, G.J. Parker, Materials Science and Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology 49, 155, 1997
- (46) J. O'Brien, O. Painter, R. Lee, C.C. Cheng, A. Yariv, A. Scherer, Electronics Letters 32, 2243, 1996
- (47) S. Lin et al., Nature, 394, 251, 1999
- (48) A. Yi-Yan, C.D.W. Wilkinson, P.J.R. Laybourn, IEEE Journal of Quantum Electronics QE-16, 1089, 1980
- (49) R.B. Wehrspohn, J. Schilling; MRS Bulletin, 623, August 2001
- (50) J.M. Gerard, A. Izrael, J.Y. Marzin, R. Padjen, F.R. Ladan, Solid-State Electronics 37, 1341, 1994
- (51) T. Krauss, Y.P. Song, S. Thoms, C.D.W. Wilkinson, R.M. De La Rue, Electronics Letters 30, 1444, 1994
- (52) V. Berger, O.G. Lafaye, E. Costard, Electronics Letters 33, 425, 1997
- (53) R. Zengerle, Journal of Modern Optics 34, 12, 1589, 1987
- (54) H. Masuda, M. Ohya, K. Nishio, H. Asoh, M. Nakao, M. Nohtomi, A. Yokoo, T. Tamamura, Jpn. J. Appl. Phys. Vol 39, L1039, 2, 10B, 2000
- (55) K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis, R. Biswas, M. Sigalas, Solid State Communications, 89, 5, 413, 1994
- (56) S. Noda, MRS Bulletin, 618, August 2001
- (57) A. Chutinan, S. Noda, Appl. Phys. Lett. 75, 24, 3739, 1999
- (58) O. Toader, M. Berciu, S. John, Phys. Rev. Lett. 90, 23, 233901-1, 2003
- (59) O. Toader, S. John, Science 292, 1133, 2001
- (60) A. Mekis, J.C. Chen, I. Kurland, S. Fan, P.R. Villeneuve, J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. 77, 18, 3787, 1996
- (61) S.G. Romanov, C.M. Sotomayor Torres, Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol 4: Optical Properties, 2000, 231, Academic Press, ISBN 0-12-513764-8
- (62) J.G. Fleming, Sh.-Y. Lin, Opt. Lett., 24, 1, 49, 1999
- (63) Y.V. Miklyaev, D.C. Meisel, A. Blanco, G. von Freymann, K. Busch, W. Koch, C. Enkrich, M. Deubel, M. Wegener, Appl. Phys. Lett. 82, 8, 1284, 2003
- (64) W.L. Vos, R. Sprik, A. van Blaaderen, A. Imhof, A. Lagendijk, G.H. Weydam, Phys. Rev. B. 53, 16231, 1996
- (65) V.L. Colvin, MRS Bulletin, 637, August 2001
- (66) N.M. Lawandy, R.M. Balachandran, A.S.L. Gomes, E. Sauvain, Nature 368, 436, 1994
- (67) V.N. Bogomolov, S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, A.M. Kapitonov, E.P. Petrov, N.V. Gaponenko, A.M. Ponyavina, N.I. Silvanovich, S.M. Samoilovich, Phys. Rev. E55, 7619, 1997

- (68) X. Xu, G. Friedman, K.D. Humfeld, S.A. Majetich, S.A. Asher, *Adv. Mater.* 13, 22, 1681, 2001
- (69) B. Gates, Y. Xia, *Adv. Mater.* 13, 21, 1605, 2001
- (70) Z.-Z. Gu, T. Iyoda, A. Fujishima, *Adv. Mater.* 13, 17, 1295, 2001
- (71) D. Wang, V. Salgueiriño-Maceirra, L.M. Liz-Marzán, F. Caruso, *Adv. Mater.* 14, 12, 908, 2002
- (72) J. Wijnhoven, W.L.Vos, *Science* 281, 802, 1998
- (73) J.S. Yin, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 11, 6, 469, 1999
- (74) H. Miguez, E. Chomski, F. Garcia-Santamaria, M. Ibisate, S. John, C. López, F. Meseguer, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, H.M. van Driel, *Adv. Mater.* 13, 21, 1634, 2001
- (75) W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* 26, 62, 1968
- (76) F. Marlow, W. Dong, *Chem. Phys. Chem.* 4, 549, 2003
- (77) W. Dong, H. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, *Adv. Mat.* 14, 20, 1457, 2002
- (78) W.L. Vos, A. Polman, *MRS Bulletin*, 642, August 2001
- (79) O. Painter, R.K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J.D. O'Brian, P.D. Dapkus, I. Kim, *Science*, Vol 284, 1999
- (80) M. Imada, S. Noda, A. Chutinan, T. Tokuda, M. Murata, G. Sasaki, *Appl. Phys. Letters*, 75, 3, 316, 1999
- (81) H. Masuda, M. Ohya, H. Asoh, M. Nakao, M. Nohtomi, T. Tamamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 2, 12A, L1403, 1999
- (82) T. Zijlstra, E. van der Drift, M.J.A. de Dood, E. Snoeks, A. Polman, *J. Vac. Sci. Technol. B* 17 (6), 2734, 1999
- (83) S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan, *Science* Vol 289, 604, 2000
- (84) S.-Y. Lin, E. Chow, V. Hietala, P.R. Villeneuve, J.D. Joannopoulos, *Science*, 282, 274, 1998
- (85) S. Noda, A. Chutinan, M. Imada, *Nature*, 407, 608, 2000
- (86) J.S. Foresi, P.R. Villeneuve, J. Ferrera, E.R. Thoen, G. Steinmeyer, S. Fan, J.D. Joannopoulos, L.C. Kimerling, H.I. Smith, E.P. Ippen, *Nature*, 390, 143, 1997
- (87) Meade, R.D., K.D. Brommer, A.M. Rappe, J.D. Joannopoulos, and O.L. Alerhand, *Phys. Rev. B* 11, 48, 8434, 1993a
- (88) C.M. Soukoulis (Hrsg.), *Photonic Band Gap Materials*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1996
- (89) C.M. Anderson, K.P. Giapis, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 14, 2949, 1996
- (90) A. Moroz, *Physical Review Letters*, 83, 25, 5274, 1999
- (91) O.-A. Neumüller, *Römpps Chemie-Lexikon*, 8. Aufl., Bd. 3, 2169-2175, ISBN 3-440-04513-7, 1983
- (92) P. Pieranski, *Contemp. Phys.*, 24, 1, 25, 1983
- (93) G. Schmid, *Clusters and Colloid*, VCH-Verlag 1994
- (94) U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, ISBN 3-540-57836-6, 1995
- (95) N.F. Mott, *Proc. R. Soc. London A* 382, 1, 1982
- (96) R.E. Benfield, J.A. Creighton, D.G. Eadon, G. Schmid, *Z. Phys. D.-Atoms, Molecules and Clusters* 12, 533, 1989
- (97) U. Kreibig, K. Fauth, C.-G. Granqvist, G. Schmid, *Z. f. Phys. Chem. Neue Folge*, 169, 11, 1990
- (98) R. C. Thiel, R. E. Benfield, R. Zanoni, H.H.A. Smit, M.W. Dirken, *Structure and Bonding*, 81, 1993
- (99) V. Torma, O. Vidoni, U. Simon, G. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 11201, 2003

- (100) G. Schmid, G. Schön, U. Simon, Mikroelektronisches Bauelement 1, Deutsches Patent DE 42 12220, 1992
- (101) U. Simon, G. Schmid, G. Schön, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 272, 1992
- (102) private Kommunikation G. Schön
- (103) S.J. Oldenburg, R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas, Chemical Physics Letters 288, 243, 1998
- (104) St.J. Oldenburg, S.L. Westcott, R.D. Averitt, N.J. Halas, Journal of Chemical Physics, 111, 10, 4729, 1999
- (105) A.E. Neeves, M.H. Birnboim, J. Opt. soc. Am. B 6, 4, 787, 1989
- (106) A. Moroz, Europhys. Lett., 50, 4, 466, 2000
- (107) D.I. Gittins, A.S. Sussha, B. Schoeler, F. Caruso, Adv. Mater. 14, 7, 508, 2002
- (108) D.I. Gittins, F. Caruso, Angew. Chem. 113, 16, 3089, 2001
- (109) F. Caruso, Adv. Mater. 13, 1, 11, 2001
- (110) T. Cassagneau, F. Caruso, Adv. Mater. 14, 10, 732, 2002
- (111) U. Simon, Dissertation, Universität Essen 1992
- (112) H.B. Brom, M.P.J. van Staveren, L. J. de Jongh, Z. Phys. D 20,281, 1991
- (113) M. von Ardenne, Tabellen zur Angewandten Physik, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Bd. III, 345, 1973
- (114) D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, 1996
- (115) S. Amelinckx, D. van Dyck, J.F. VanLanduyt (Hrsg.); Handbook of Microscopy I - III, Wiley-VCH-Verlag, ISBN 3-527-29444-9, 1996
- (116) N.D. Denkov, O.D. Velez, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, Nature, 361, 1993
- (117) S. Rakers, L.F. Chi, H. Fuchs, Langmuir, 13, 7121, 1997
- (118) N. Beyer, Dissertation, Universität Essen 2000
- (119) G. Schmid, Adv. Eng. Mat. 3, 10, 737, 2001
- (120) J.F. Bertone, P.Jiang, K.S. Hwang, D.M. Mittleman, V.L. Colvin, Phys. Rev. Lett. 83, 2, 300, 1999
- (121) P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin, Chem. Mater. 11, 2132, 1999
- (122) H.W. Deckman, I.H. Dunsmuir, Appl. Phys. Lett. 41, 377, 1982
- (123) R.M. Amos, J.G. Rarity, P.R. Tapster, T.J. Shepherd, S.C. Kitson, Phys. Rev. E, 61, 3, 2929, 2000
- (124) M. Holgado, F. Garcia-Santamaria, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Miguez, C.J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer, C. López, Langmuir 15, 14, 4701, 1999
- (125) U. Giebel, Universität Duisburg-Essen, persönliche Mitteilung
- (126) José-Philippe Pérez, Optik, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1996
- (127) M. Hesse, H. Meyer, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 4. Auflage, ISBN 3-13-576104-5, 1991
- (128) L. Woodcock, Nature (London), 385, 141, 1997
- (129) A. Bruce, N. Wilding, G. Ackland, Phys. Rev. Lett. 79, 3002, 1997
- (130) K. Busch, S. John, Phys. Rev. E, 58, 3896, 1998
- (131) S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M.A. El-Sayed, T.G. Schaaff, R.L. Whetten, J. Phys. Chem. B, 106, 3410, 2002
- (132) 3rd International WE Heräeus Summerschool, Postersession B, N. Gaponik, A. Eychmüller, A. Rogach, Inst. f. Phys. Chemie, Heidelberg, 2002
- (133) S.G. Romanov, D.N. Chigrin, V.G. Solovyev, T. Maka, N. Gaponik, A.Eychmüller, A.L. Rogach, C.M. Sotomayor Torres, phys. stat. sol. (a) 197, 3, 662, 2003

- (134) H. Vogel, Gerthsen Physik, Springer Verlag Heidelberg, New York, 20. Auflage, ISBN 3-540-65479-8, 1999
- (135) Zeiss, Schichtdicken-Messung an optisch transparenten Schichten, pers. Unterlagen
- (136) S.G. Johnson, J.D. Joannopoulos, The MIT photonic-bands package, <http://ab-initio.mit.edu/mpb/>
- (137) S.G. Johnson, J.D. Joannopoulos, Opt. Express 8, 173, 2001

Lebenslauf

Name: Birgit Mellis, geb. Buschhausen
Geburtsdatum: 03.05.1963
Geburtsort: Oberhausen / Rheinland
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder (Natascha, geb. 24.08.91; Nicolas, geb. 12.02.93)

Schulausbildung und Studium

1969 - 1973 Grundschule in Oberhausen
1973 - 1982 Bertha-von Suttner-Gymnasium in Oberhausen
05/82 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife
10/82 - 09/84 Studium des Lehramtes für Sekundarstufe 2 an der Universität/
Gesamthochschule Essen, Fächerkombination: Physik / Geschichte
10/84 - 02/91 Diplomstudiengang Physik an der RWTH Aachen
Hauptstudienrichtung: Experimentelle Festkörperphysik
04/88 – 02/89 Zusatzstudium im Interdisziplinären Sonderstudienbereich Umwelt-
schutz (ISU) der RWTH Aachen
04/89 – 10/90 Diplomarbeit am 2. Physikalischen Institut mit dem Thema:
Tunnelspektroskopie der Elektron-Elektron Wechselwirkung in
ungeordneten Metallschichten bei Prof. Dr. S. Ewert
02/91 Diplomprüfung
02/01 Beginn der vorliegenden Dissertation am Institut für Anorganische
Chemie/ Festkörperchemie der Universität Essen bei Prof. Dr. G.
Schön

Stellen

09/94 - 02/96 Lehrtätigkeit an der Volkshochschule Aachen in den Fachbereichen
Mathematik, EDV und berufliche Weiterbildung; Beratung und
Betreuung im Bereich EDV
03/96 - 06/97 Lehrtätigkeit an der Volkshochschule Krefeld im Bereich EDV
07/97 - 08/99 Aufenthalt in den USA, Lehrtätigkeit an der Streams School in
Pittsburgh im Bereich Computerlab und an der USC-Highschool im
Bereich German
Persönliche Weiterbildung: " English as a second language" Training
Programm
10/99 – 01/01 Lehrtätigkeit an der Volkshochschule Krefeld in den Bereichen
Englisch, Mathematik und EDV
seit 02/01 Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Fachgebiet Anorganische Chemie
der Universität Essen